固体科学中的空间群

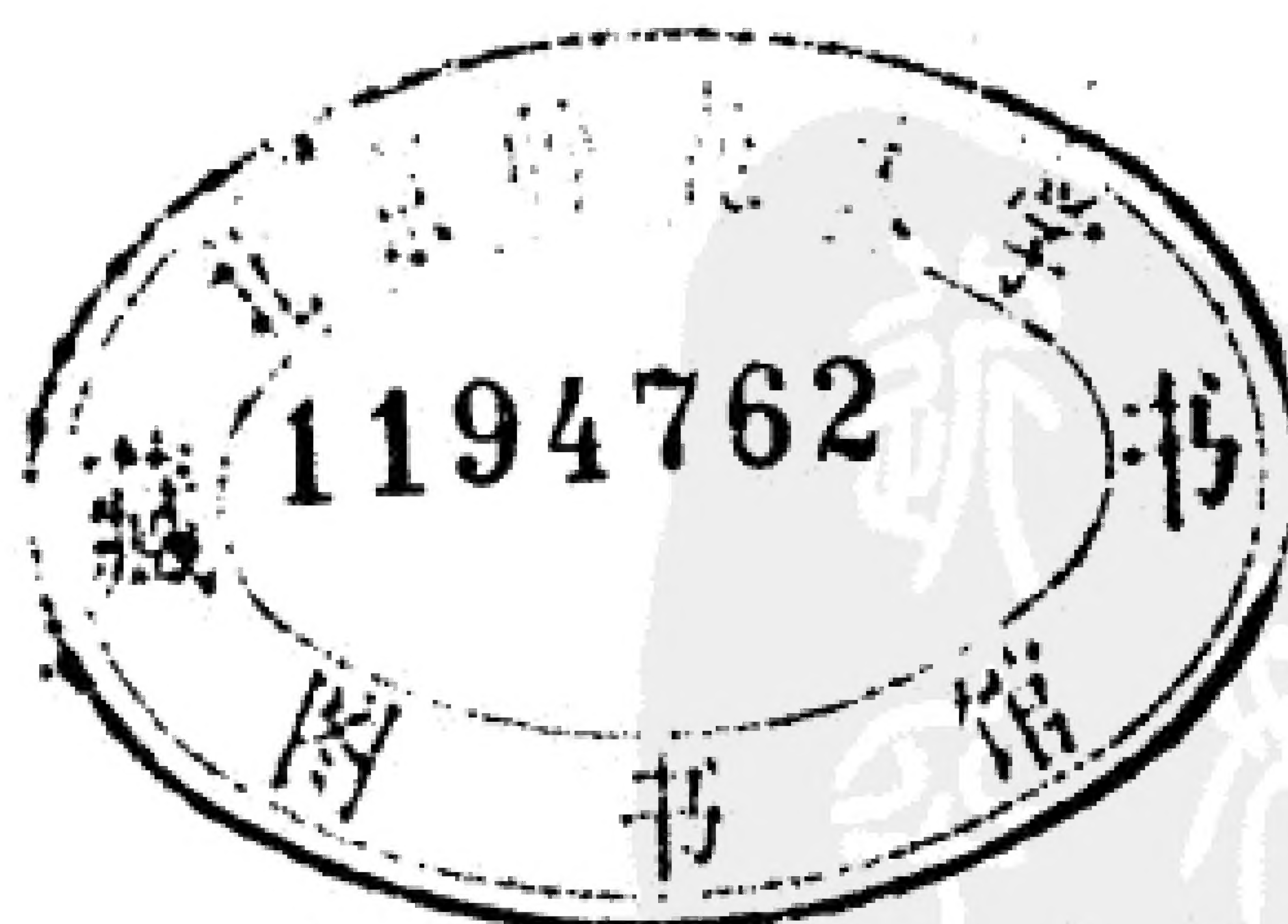
[美] G.本斯 A.M.格莱泽 著

俞文海 周贵恩 译

高等教育出版社

固体科学中的空间群

[美] G. 本斯 A. M. 格莱泽 著
俞文海　周贵恩 译



高等教育出版社

内容提要

本书原名为《Space Groups for Solid State Scientists》.

本书对空间群的对称性作了系统的介绍. 内容包括空间群的对称性（对称操作、7种晶系、14种布拉菲点阵、32种结晶学点群、关于230种空间群的描述.）；使用国际表的方法和空间群对称性的应用. 在本书的附录中总结了大量的对称性的资料. 并附有习题.

本书可供从事固体科学方面工作的科学工作者，有关专业的教师、研究生和大学生参考.

本书由俞文海统校.

Space Groups for Solids State Scientists

GERALD BURNS

IBM Thomas J. Watson Research Center

Yorktown Heights, New, York

A. M. GLAZER

Fellow of Jesus College, Oxford and

Clarendon Laboratory, Oxford

1978

固体科学中的空间群

［美］G. 本斯 A. M.格莱泽 著

俞文海 周贵恩 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张9.625 字数230,000

1981年12月第1版 1984年1月第1次印刷

印数00,001—4,510

书号13010·0704 定价1.50元

前　言

多年来，各种各样的固体问题，其中包括结构上十分复杂的晶体问题，如电子能带理论、点阵动力学、各种频谱学等，已经日益显示出它们的重要性．因此，固体物理学家、化学家、工程师及其他科学家(由于没有比较好的词汇，我们就统称他们为固体科学家)对晶体的对称性也就越来越感兴趣．这种兴趣最终归结到晶体结构的微观对称性，而要对这种微观对称性给以确切的描述，则需要空间群知识．从1913年以来(差不多是确定空间群之后25年)，从事X射线分析工作的结晶学家们就着手研究空间群问题，并发展成一整套名词术语，以及为国际上这些科学家们所公认的方式使用这一套名词术语的方法．现在，结晶学家们已经有了一套使用起来很方便的230种空间群汇编资料，这就是由结晶学国际协会出版的《X射线结晶学国际表》第一卷．为了简便起见，我们以后简称它为**国际表**．这本国际表于1952年第一次出版，它是由1935年发表的一个早期版本演变而来．在这本国际表内，有230种空间群中每一种群的丰富资料．但是，对于大多数固体科学家，即使他们知道有这本书，也常常没有真正了解这本书的意义．他们有时会觉得，这本书所给的资料，初次看来似乎并不符合固体科学家自已对空间群的看法，例如，列出的对称元素就比他们预期的要多得多．

本书的目的在于引导有兴趣的固体科学家从空间群汇编资料中获得全部对称性和有关的知识，以及如何理解、导出和运用晶体的对称操作．于是，面对给定的空间群符号，或者有时还有原子位置，我们所要弄清楚的问题就是：此种符号的真实含义是什么？其中包含什么样的对称性？空间群的点群是什么？有哪些可能的位

置对称性？为什么有些空间群中有对称性与点群对称性相同的位置，而另一些空间群中则没有？对于空间群对称操作，人们又使用什么样的特征标表？还有许多其它问题．这些，就是我们希望读者在读了本书之后能回答的问题．就这些内容来说，这本书并不是正统的结晶学入门书．在许多其它书籍中，对有关的入门知识或多或少都作了很好的阐述．

我们将按以下顺序介绍空间群的对称性，而在每一章里讲一个主要课题．这些是：

第一章：对称操作

第二章：七种晶系

第三章：14种布拉菲点阵

第四章：32种结晶学点群

第五章：关于230种空间群的描述．

第六章所阐述的是，读者应怎样使用国际表才能找到在大多数晶体问题中所需要的有关空间群的全部对称性资料．为此，他们只要读一读这一章，根据需要查一查索引，就能够找到他们所需要的资料了．第七章中，我们很简略地讨论了空间群对称性的几种应用．最后，还有几篇总结了大量对称性资料的附录，这些当然是很有用的．从始至终，我们用到的概念都很简单，总的来说，是以矩阵乘法为基础的，并且只需要很少的一点群论知识．我们一直在试用这本书作为教师进修的学习材料．

现已使用的关于对称操作、点群、空间群和不可约表示的符号，既多又杂，以致常常给不同领域科学家之间进行学术交流造成很大障碍．所幸有两套最通用的对称操作符号正在取得比较广泛的承认，而大多数其它符号在所有文献中几乎很少使用．我们将在这本书中从始至终同时采用**国际符号**（在别的地方有时称为**赫尔曼-毛古因符号**）和**熊夫利斯符号**，并将后者写在括号内．例

如，某一空间群写为 $P\frac{2_1}{c}(C_{2h}^5)$，某一点群写为 $\frac{2}{m}(C_{2h})$，某一对称操作写为 $2(C_2)$。虽然这种写法会给书写和排字的人带来一些麻烦，但对读者却是比较清晰有用的．读者在开始时同时学习两套符号可能要多费一些时间，但我们预期这样做将会使他们比较容易看懂更多的文献．不过，我们应当指出，在其它书刊中通常只采用一套符号．例如，某一点群或写为 $\frac{2}{m}$，或写为 C_{2h}，这则取决于作者的选择了．

在熊夫利斯符号系统中，有许多表示对称算符作用方向的方法．但在国际符号系统中，除了空间群符号里一定的符号位置可能有此种含义之外，并没有明确表示方向的方法．面对如此繁多的各种符号，难怪固体科学家感到要弄懂空间群是一项令人生畏的任务．正因为如此，每当可能发生某种模糊时，为了表示出对称算符的作用方向，我们就采用通常标定方向的方法，即在对称符号之后标以[uvw]，此处 u、v、w 是标准的结晶学方向指数(这将在第一章中解释)．对称面则用它们的法线方向表示．在国际符号和熊夫利斯符号两套符号系统中，我们都采用这种标记法．虽然这种标记法无疑会使对称性符号写起来比较冗长而不够方便，但它的突出优点正在于它不是含糊不清的．

我们希望这本书能有助于澄清许多固体科学家在开始研究固体对称性时所碰到的混乱．例如，不少有成就的科学家还仍然认为、凡立方晶体都一定有四次对称轴，它们之中不少人还在根据单胞轴长和轴间角来定义晶系，也还有不少人不知道含有滑移面和螺旋轴的晶体要使用什么样的特征标表．即使不谈别的，如果能够将这些问题阐述清楚，我们也会觉得写这本书是值得的．

目　　录

第一章　点对称操作①

1-1　引　言

我们常说某些物体具有不同类型的对称性．比如，我们可以说一支铅笔绕着它的长轴“具有对称性”，或者一个人的身体“对于他的平分面具有左右对称性”，等等．在这一章中，我们打算从数学上阐明所谓某个物体具有某种对称性究竟是什么意思，并且我们还要进一步阐述这些对称操作的表示方法．

在本书中，我们将主要讨论晶体的而不是其它一般物体的对称性．因此，在开始讨论对称操作之前，我们先来简短地解释一下**晶体**一词的含意．在宏观尺度上，我们可以将晶体定义为由彼此间有一精确的角度的许多平面围成的．化学成分均匀的固体．但是，这是一个很不严格的定义．事实上，只有根据晶体的微观性质才能给出它的严格定义．晶体和其它所有物体不同之点就在于：它是由原子或原子团在三维空间中规则地重复排列组成的固体．原子团的这种规则的重复排列就是一种对称性，叫做**平移对称性**．在以后的章节中将要对此进行详细讨论．不过，现在我们只讨论点对称性问题．

为了理解对称操作的含意，我们考虑一个分子，例如苯(C_6H_6)，如图1-1所示．为了简化，图中只画出六个碳原子．如果这个分子绕垂直于分子平面的轴线旋转60°，那么它就正好和旋转前的状态相同．我们就说这种60°的旋转是这个分子的一个对称操

① 原文标题为“点对称元素”，但根据前面目录的标题及本章内容，应为“点对称操作”．——译者注．

作．于是，我们定义分子或晶体的**对称操作**是：使各个原子的位置发生变换的操作，但其结果则是使分子或晶体的状态与操作前的状态正好相同，即处于**对称相关位置**．如果进一步继续重复进行这种操作，分子或晶体最后还一定处于另外某个对称相关位置．比如，对于这个苯分子，绕其轴线旋转120°、180°、240°、300°、360°也都是对称操作．正如我们将要看到的，在苯分子中还有许多其它对称操作，其中有一些是绕其它轴的旋转，有一些是非旋转对称操作．现在，我们就来讨论晶体必将涉及的各种类型的点对称操作．

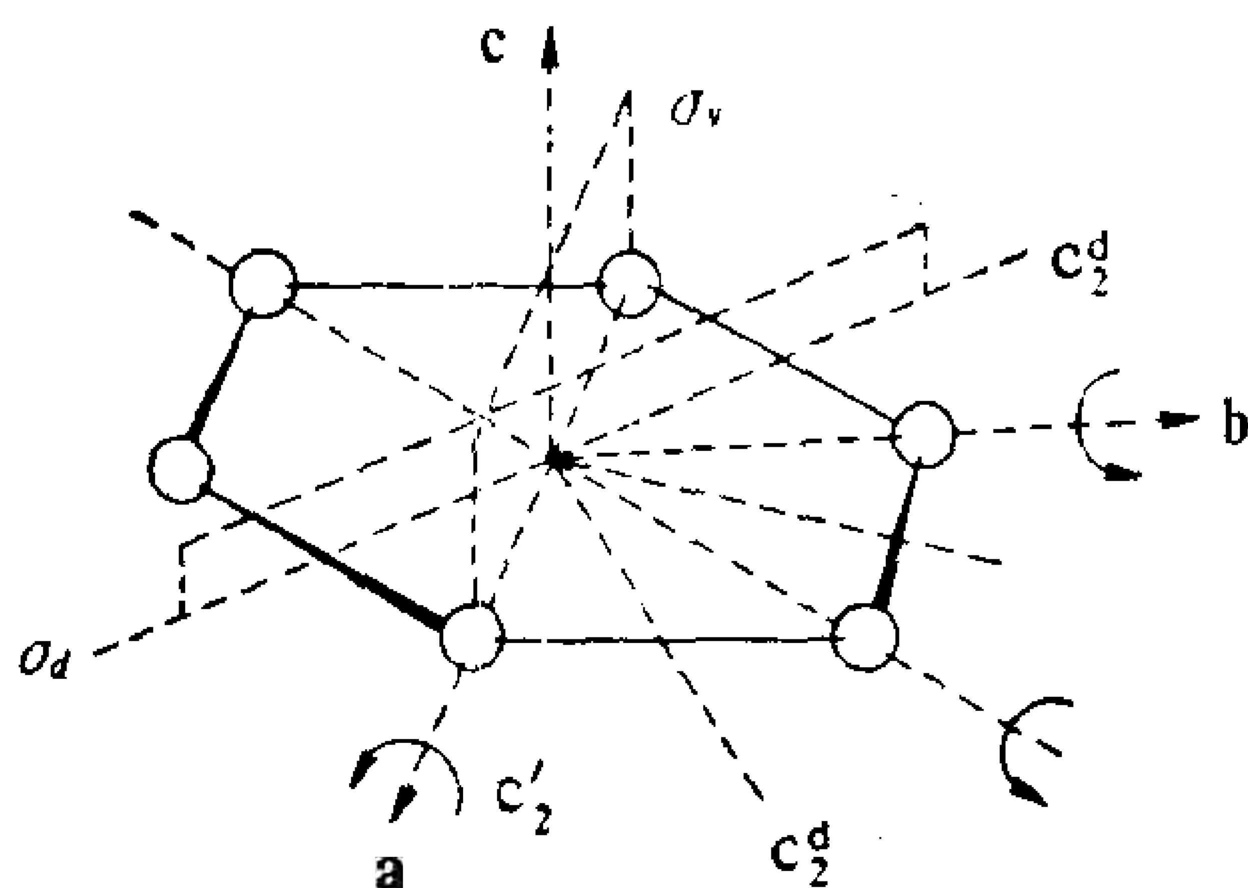


图1-1　某些对称操作已标明了的苯分子．

1-2　点对称操作

点对称操作是指在操作过程中保持空间有一个不动点的对称操作．例如，在前一节中所讨论的旋转就是点对称操作．我们已经指出，在本书以后章节中，还要讨论包括平移在内的各种对称操作．平移，虽然有可能是前一节定义的对称操作，但不能认为它是相对于任何不动点的．如果我们说的是点群（将在后面给出这个名词的定义），那么我们所要讨论的就是全部相对于同一个固定点的一组点对称操作．

我们还要从数学上来描述对称性．为此，我们从同一个原点引出三个矢量**a**、**b**、**c**，并使**a**和**b**不共线，**c**和**ab**平面不共面．请注意，这三个矢量就起着**参考轴**的作用，并且不要求彼此是正交的．至于描述对称操作效果的方法，基本上有两种．一种方法是，我们

可以给出一个对称算符，在它的作用下使空间所有的点和全部位矢都相对于一组固定的参考轴移动．另一种方法是，在对称算符作用下使参考轴移动，而保持空间所有的点和位矢不动．前一种算符称为**主动算符**，后一种算符与此相反，称为**被动算符**．这里，我们将只采用主动算符．为了弄清楚我们要说的问题，可参看图 1-2．图中给出两个点，它们相对于参考轴的坐标是(x, y, z)和(x', y', z')．注意，在全书中除非另有特别说明，我们对参考轴都采用**右手规则**，取 a 在页面内指向下，b 指向右，c 由页面向外指向读者．这种规则同国际表中惯用的规则相同．在图1-2中，参考轴也是按右手规则选取，不过它的画法是使c指向上，b指向右．其中带撇坐标所表示的点是由点操作算符R对不带撇坐标点进行操作得到的．尽管我们在这里所说的算符一般说来也可以是任何算符，但在本书中，算符R是表示对称算符．这样一来，我们要讨论的就是空间固定的参考轴a、b、c(不一定正交)．以及使物体按各种方式运动的点操作算符．于是，在完成点对称操作之后，我们可以通过一个矩阵变换用原来的位置坐标将新得的位置坐标表述为

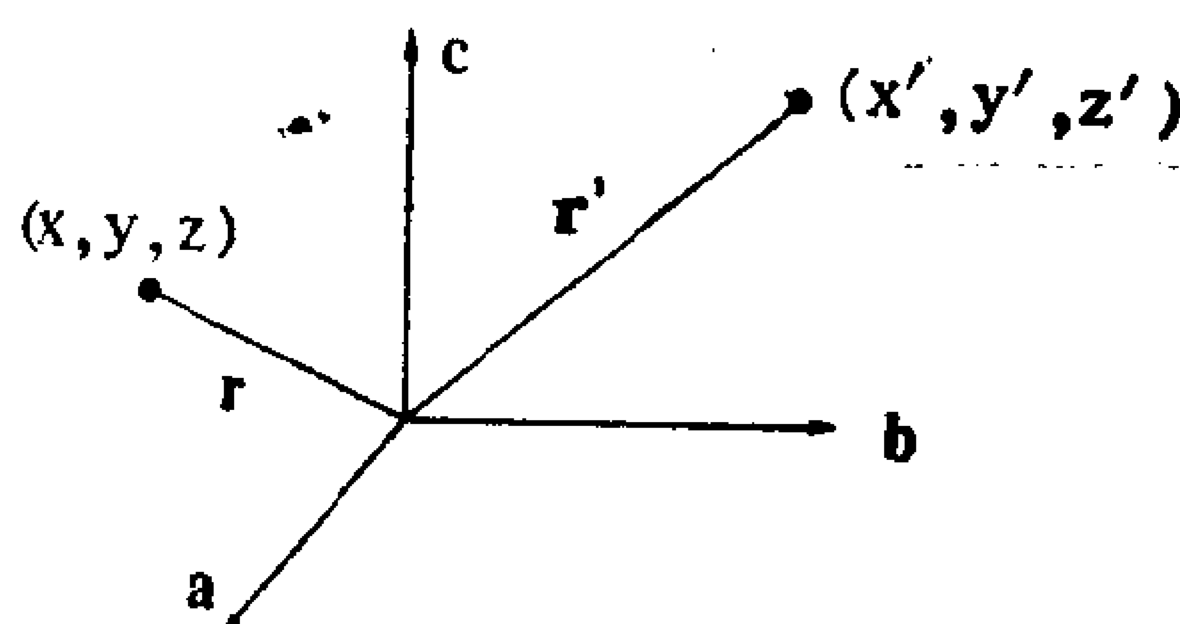


图1-2　进行对称操作前、后的空间一点．

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \tag{1-1a}$$

或

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r}, \tag{1-1b}$$

此处方程(1-1b)是矩阵方程(1-1a)的简式，其中R代表点操作矩阵．如果我们将一些矩阵算符具体写出来，这个简式方程就变得比

较清楚了．现在，让我们依次来讨论各种点对称操作．

1-2a **恒等操作** 虽然恒等操作似乎是无关紧要的，但最重要的对称操作正是这种能描述所有物体的操作．这是一种对物体没有做任何操作的操作．这种对称操作在国际符号中用1表示，在熊夫利斯符号中用E表示．在方程(1-1)中，代表这种操作的矩阵，其对角矩阵元为1，非对角矩阵元为0．这种矩阵称为单位矩阵或恒等矩阵．同所有其它对称操作矩阵一起，这种单位矩阵已列出在附录1中(参看在标题下标有指数[000]的矩阵)．

1-2b **旋转** 如果某一物体具有绕某一个轴旋转180°$\left(\frac{2\pi}{2}\right)$的对称操作，那么在国际符号(或熊夫利斯符号)中我们将它记为2(C_2)．一般情况下，如果对称操作是一个$\frac{2\pi}{n}$的旋转，那么它的符号就记为n(C_n)，此处n称为旋转轴次．这种旋转有时也被称为纯旋转或真旋转．(以后我们将看到，非真旋转则是另外一种旋转，它或者伴随有反演，或者伴随有反映．)在本书中，我们将只讨论n=1、2、3、4、6五种轴次的旋转，因为现已知道，在晶体中只可能有这几种旋转对称性．这一点，我们将在下一章来证明．由于旋转是绕着晶体中一定转轴进行的，因而具体标明这一特定转轴的方向，有时会给我们带来方便．虽然现在还没有一个公认的表示这种轴向的方法，但在本书中，当我们认为需要时，就在旋转算符符号的后面直接标出它的方向．由于旋转轴是一条具有一定方向的直线，因而我们可以相对于a、b、c轴用一个矢量

$$\mathbf{s} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \qquad (1\text{-}2)$$

来描述它，此处矢量s的长度要调整到使u、v、w为整数①．按照结晶学中表示方向的规则，这个方向被写为[uvw]．(注意，在有

① 应为互质整数．——译者注

些书中写为(uvw)，但我们宁肯用方括弧，因为结晶学家们总是用圆括弧表示平面而不是表示方向.）于是，旋转操作便**合乎规则地**在国际符号中被写为$n[uvw]$，在熊夫利斯符号中被写为C_n $[uvw]$.

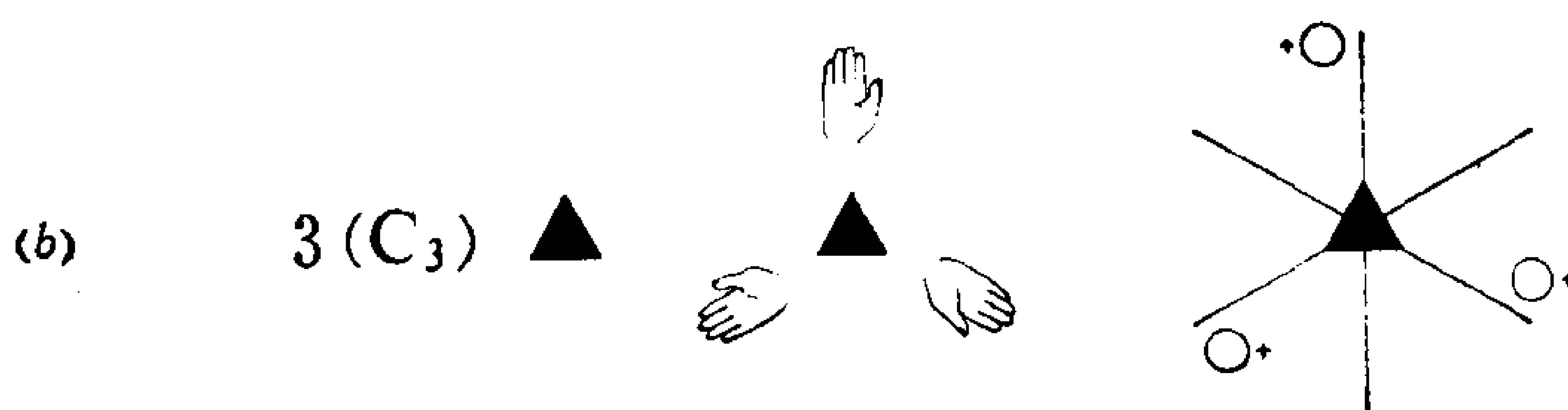
现在，让我们来考虑一个旋转操作的例子．在图1-3a中，我们看到一幅画有两只右手并且掌心都向上的图形，这两只手通过对称操作2(C_2)彼此相关．（当然，我们在晶体中实际遇到的并不是"手"而是原子的集合体．图中的手只不过是为了能够用一种方便的方法来阐明各种对称操作的效果而已.）于是，当我们将此图形绕垂直于纸面、符号为2[001]或C_2[001]的旋转轴做对称操作时，指向页顶的手就将转到指向页底的手的位置，而同时，指向页底的手也要转到指向页顶的手的位置．请注意，这两只手都是掌心向上的右手．（这里不可能有一只左手，除非两只都是左手.）我们还可以按照另一种稍微不同的方法来想象这种操作的过程，即：我们只考虑指向页顶的这一只手，并用2次轴或C_2对它操作，那么，就会产生另一个指向页底的手，并且它们的组合图形具有2(C_2)的点对称性.

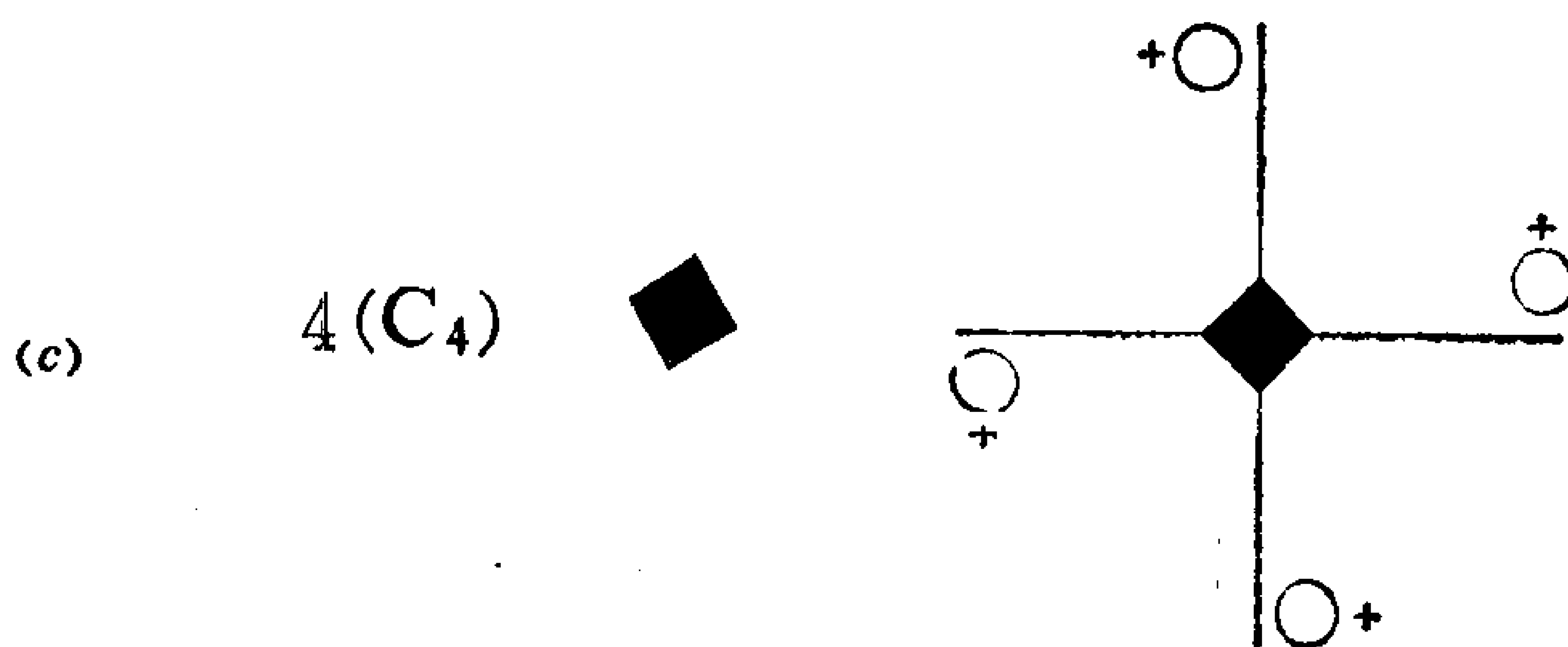
极射赤面投影图是描述这些对称操作的另一种方法，我们将在第四章和附录5中讨论．现在，我们还要讨论另外一种在投影图上描述对称操作的方法．在图1-3*a*中，两只右手图形的右边画有两个旁边标有"+"号的圆圈．用这些圆圈可以比较方便地代表任何一般物体，例如代表手或者原子的集合体．正由于这种圆圈系统很简洁，所以被人们采用了，并且在国际表中也采用了作为图示符号．在这里，"+"号表示圆圈在纸面上方，"－"号表示圆圈在纸面下方．很明显，在2(C_2)的操作下，两个圆圈互换了位置，并且二者都在纸面上方保持着相同的高度，因此，这两个圆圈处于对称相关位置．在这一操作过程中，所涉及的只有右手，

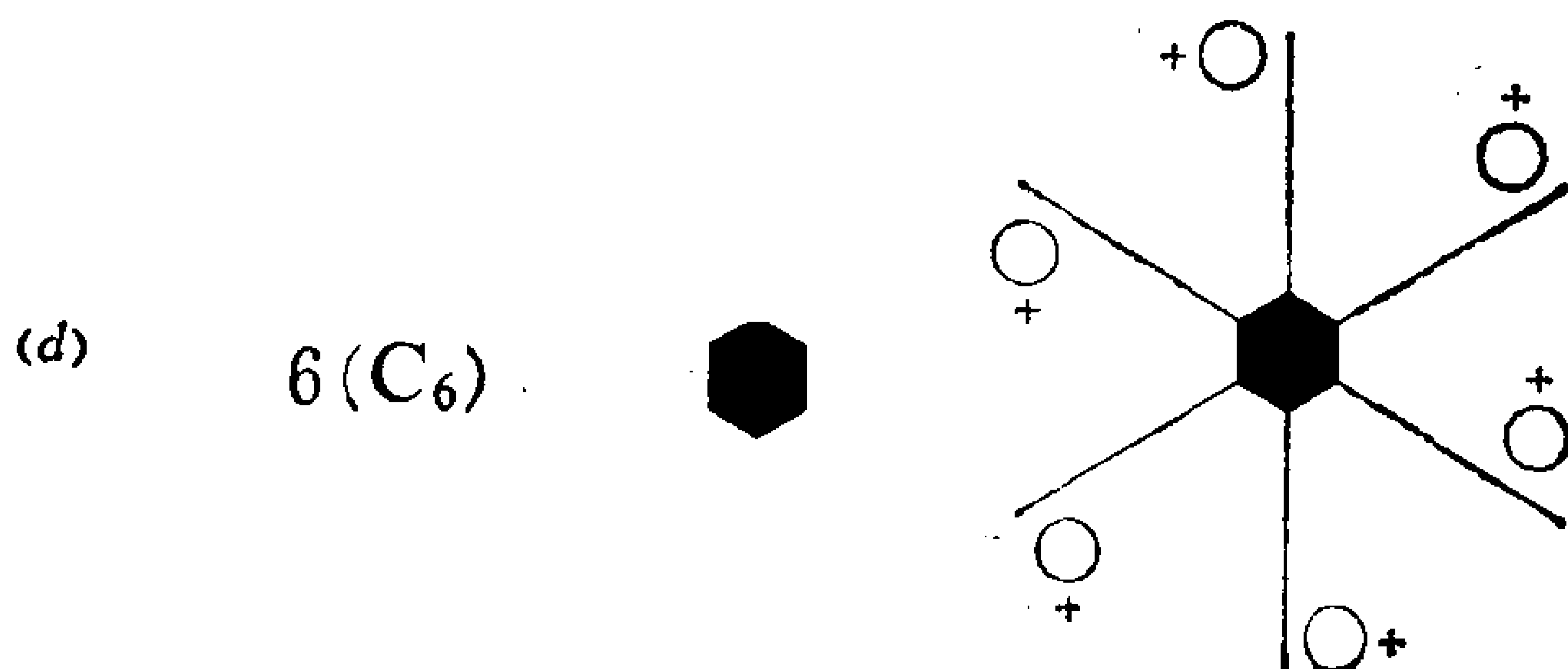
国际符号(熊夫利斯符号)

各种旋转轴(也叫纯旋转或真旋转)及其符号



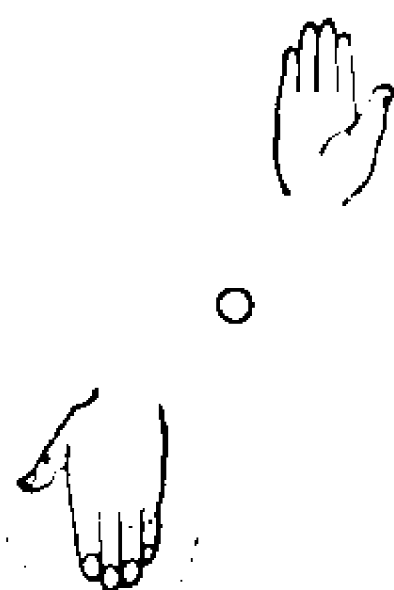


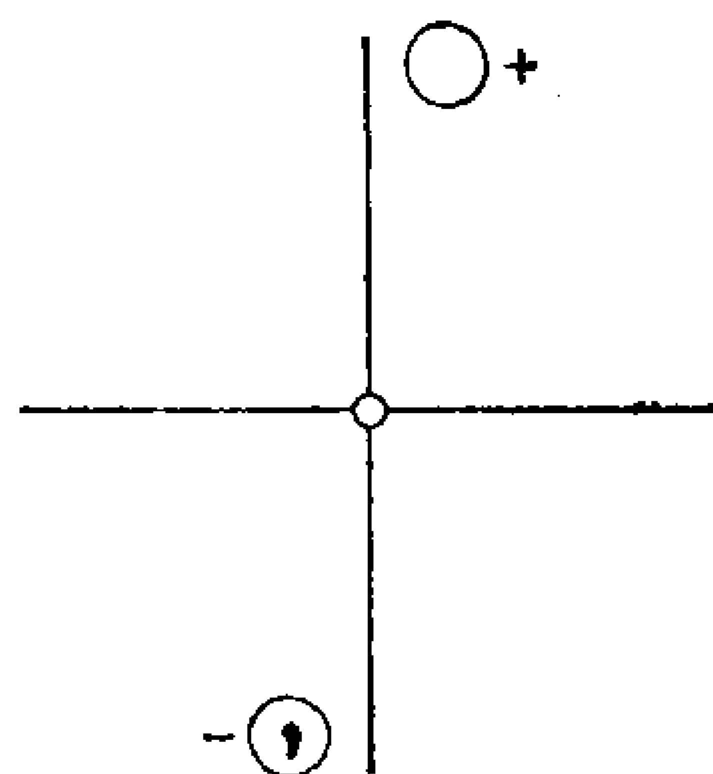




中心反演
（也称为反演或中心）

$\bar{1}(i)$





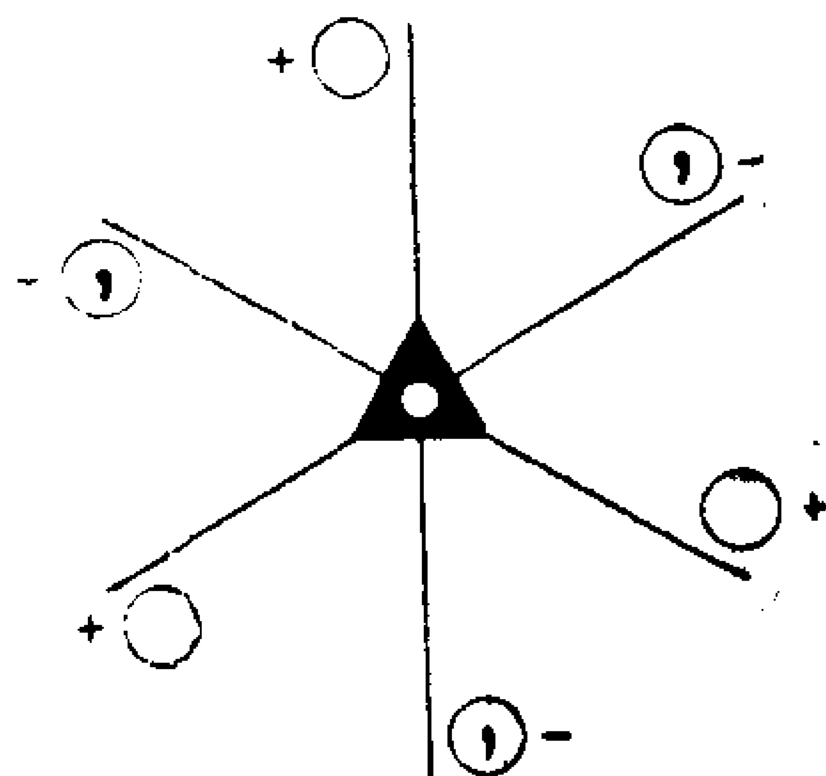
(e)

各种旋转反演轴
（也称为非真旋转）

$\bar{1}$ = 反演　　$\bar{2}$ = 镜面

$\bar{3}(S_6^5)$



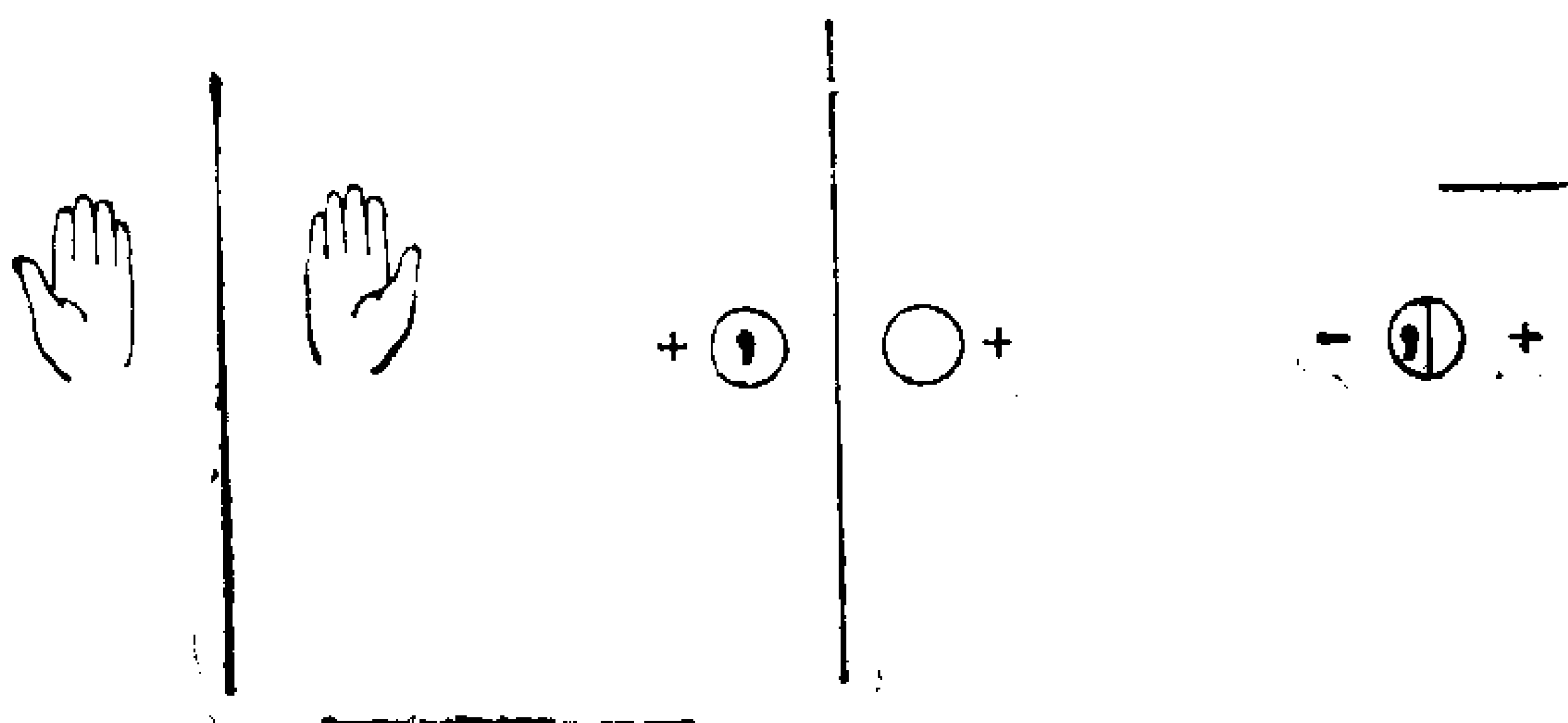


(f)

镜面
（也称为平面反映）

垂直于镜面的俯视图

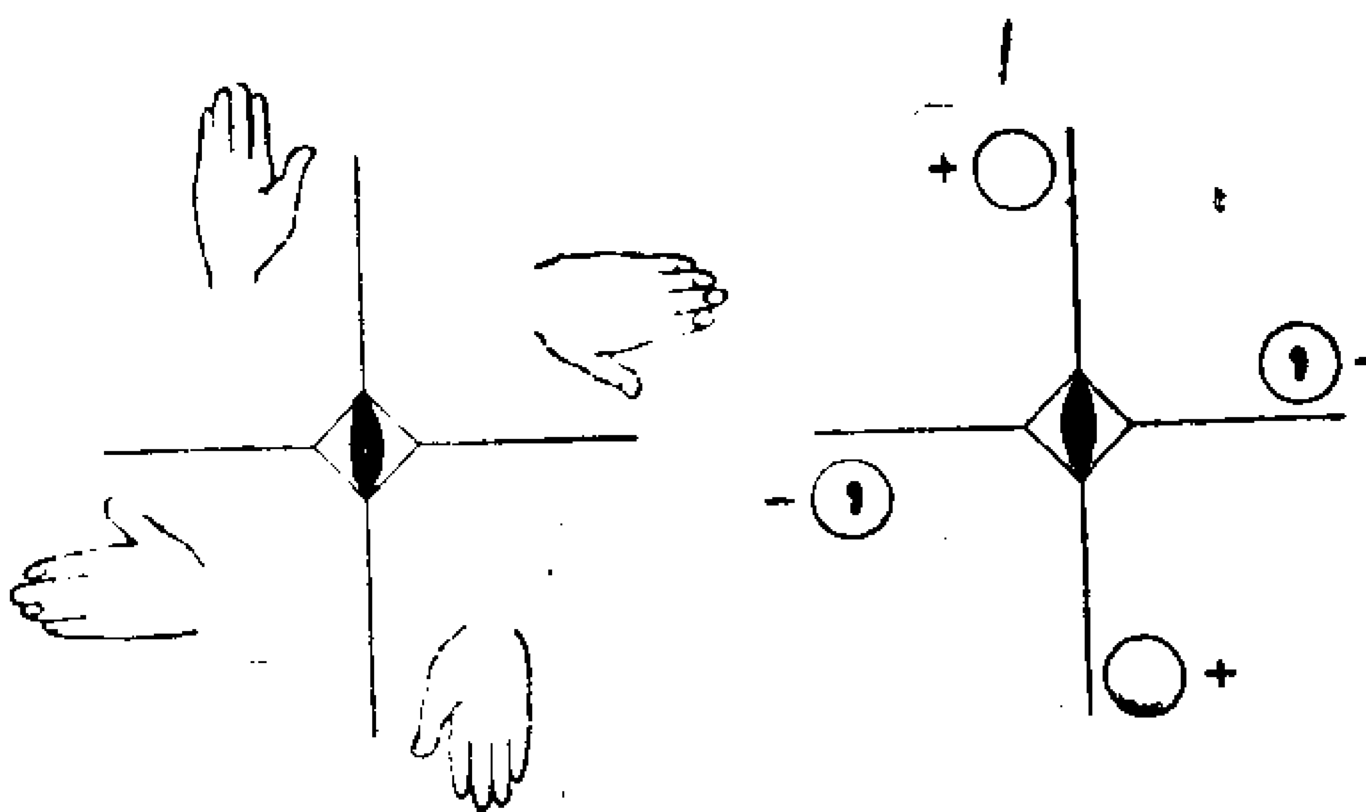
m（σ）



(g)

$\bar{4}\ (S_4^3)$





(h)

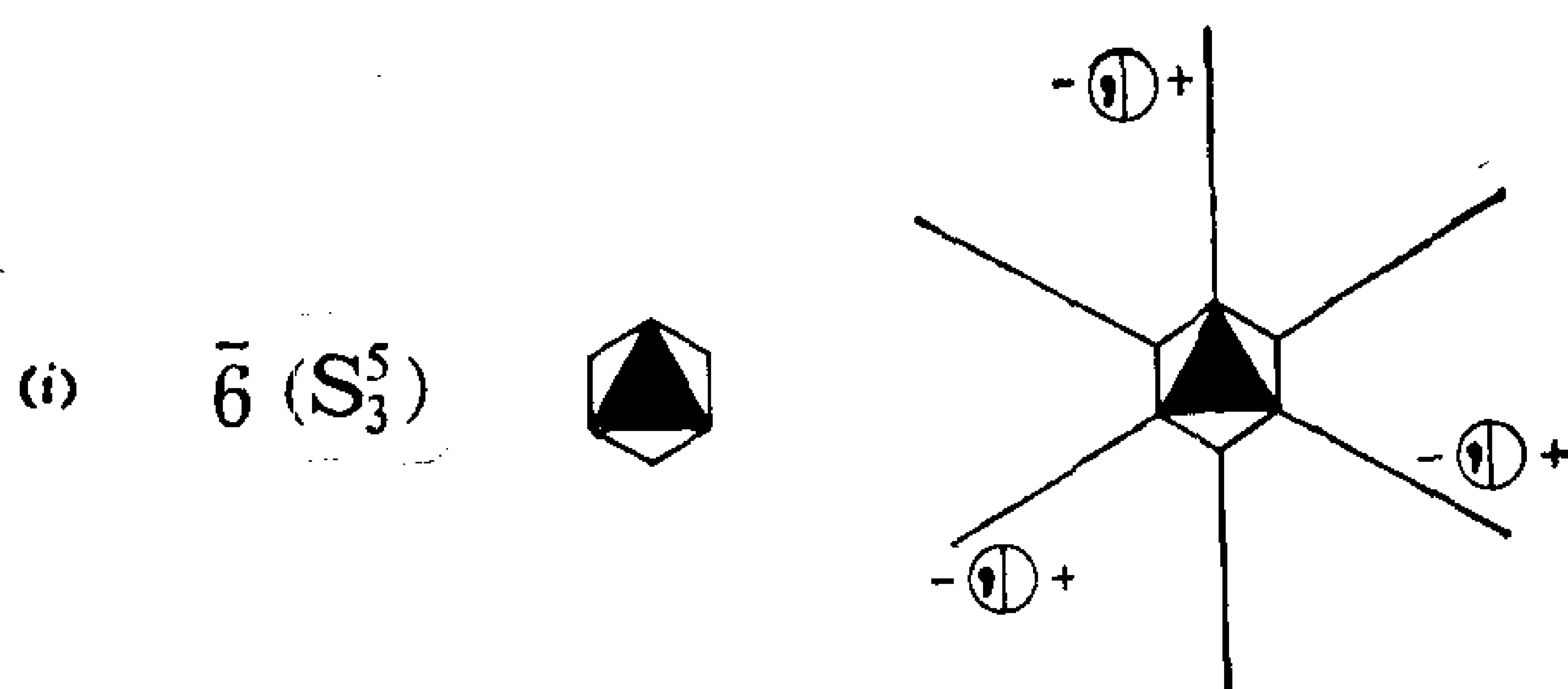


图1-3 点对称操作

我们就全用空心圆圈表示。以后将要讨论到，如果我们从一个用空心圆圈代表的右手出发，而操作后产生的是左手，那么，我们就在圆圈里加进一个逗点来表明此种手性的变化。注意，在这个例子中，2 次轴操作是绕[001]方向这个特定的轴线进行的。这种 2 次轴在图上则用一个类似于美国橄榄球形状① 的符号表示。在这个图的右边，我们还画出了与另外一种取向的 2 次轴相关的两个圆圈，这个 2 次轴在[010]方向上和刚才考察的旋转轴垂直。图中带箭头的直线是按照国际表中惯用的方法表示纸面内 2 次轴的符号。这种符号以及所有其它惯用的图示符号都被列在附录6中。我们可以看出，现在是一个圆圈在纸面上方而另一个圆圈在纸面下方。在附录 1 中，我们给出了描述各种重要方向上 2 次对称操作的矩阵，例如，将对称操作2[001]或C_2[001]作用于某个一般点(x, y, z)，我们可以写为

$$\{2[001]\}(x,\ y,\ z)=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\ -y\\ z\end{bmatrix},\qquad (1\text{-}3)$$

从而得到一个新的点$(-x, -y, z)$，与图上所表示的一致。

① 即枣核形状。——译者注

下一个要讨论的对称操作是用三角形作为图示符号的$3(C_3)$. 正如我们在图1-3b中所看到的，掌心向上指向页顶的右手被转到掌心向上指向页面左下方的右手位置. 与此同时，另一些手也都在轮转. 因此，这种操作$3(C_3)$是一个关联到三只手的对称操作，这三只手相对于中心点互相分开成120°或$\frac{2\pi}{3}$角度，并和此中心点等距离. 注意，对于这里的旋转操作，我们选定了**右手规则**或者说**反时针规则**，并且我们将在本书中始终遵循这一规定. 在这个画有三只手的图形的右边是相应的简示图，绘出了具有$3(C_3)$对称操作而位置在纸面上方的三个圆圈. 这里要指出一个重要问题，即还有另一个与$3(C_3)$密切相关的对称操作. 这个对称操作就是按国际符号表示的33，或按熊夫利斯符号表示的C_3C_3. 它通常是写成3^2或C_3^2，此处的符号平方同一般含意相同，表示算符的自乘. 于是$n^2=nn$，表示的就是n与n相乘的积. 我们不难看出，$3^2(C_3^2)$确实是一个对称操作，因为它使掌心向上指向页顶的右手转到掌心向上指向页面右下方的右手位置. 这里，有一条关于操作乘法的**规则**需要指出：如果对一个物体进行两次操作AB，那么我们规定物体先受右边的B作用，然后再受A的作用. 显然，当算符为平方(即作用两次)时，操作的先后次序就无关紧要了. 附录1中给出了以上两种对称操作$3(C_3)$和$3^2(C_3^2)$的矩阵，它可以用来对任何一般点的坐标进行运算.

在图1-3c和1-3d中，还给出了对称操作$4(C_4)$和$6(C_6)$. 我们注意到$4^2(C_4^2)=2(C_2)$，因此，$4^2(C_4^2)$是我们已经讨论过的操作. 这是一个很简单的实例，说明一定的对称操作会隐含有另一些对称操作. 如象这里所说的，如果$4(C_4)$是某一个特定晶体或分子的对称操作，那么它就隐含有$2(C_2)$这个对称操作，还有，$4^3(C_4^3)$也是. 同样地，$3(C_3)$就隐含有$3^2(C_3^2)$. 而从$6(C_6)$，我们

可知道$6^m(C_6^m)$也都是对称操作，此处$m=1$、2、3、4、5、6. 其中$m=2$的是$3(C_3)$，$m=3$的是$2(C_2)$，$m=6$的是$1(E)$，即恒等操作。代表这些对称操作的各种矩阵都列在附录1中。

我们注意到，在所有这些纯旋转$n(C_n)$中，所涉及到的全部都是右手而不需要左手。不过，不久我们就会看到，另外有一些对称操作则确实要用左手和右手才行。

我们还注意到，这些旋转对称操作都是绕着一条直线即旋转轴进行的。这种与对称操作相关的轴线有时就称为**对称元素**。对称操作就是物体（手或者圆圈）围绕这种对称元素按照要求而完成的运动。手或者圆圈总是取在**一般位置**上，即它在空间并不是正好处于某个对称元素上。对称操作的作用效果就在于产生一组手或一组圆圈，它们全都处于一般位置但彼此对称相关，于是由此导出一组**一般等效位置**。

1-2c **反演** 反演对称操作有时称为**中心反演**、**对称中心**或简称**中心**，它比旋转操作复杂，因为它要将右手转换为左手。所谓反演操作，就是将反演算符$\bar{1}(i)$作用于空间每一个位置(x, y, z)，使之变换到$(-x, -y, -z)$。（附注：按结晶学**规则**，负号是放在坐标上方，于是(x, y, z)经反演变成$(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$，读为负$x$、负$y$、负$z$或$x$负、$y$负、$z$负。）因此，反演操作可以写为

$$\{\bar{1}(i)\}(x, y, z)=(-x, -y, -z) \quad (1\text{-}4)$$

（参看附录1）。在图1-3e中，我们看到位于纸面上方、指向页顶、掌心向上的右手经$\bar{1}(i)$的操作之后，变换到位于纸面下方、指向页底、掌心向下（即手背向上）的左手位置。因此，如果两只手是象图示这样放置的，那么$\bar{1}(i)$就是将它们联系起来的对称操作。

如果用圆圈表示这类对称操作，习惯上是用在圆圈内加逗点的方法来表示空间螺旋性或“手性”的变化。这种右手与左手的关系称为**对形关系**，反演操作也就称为**对形操作**。我们在后边将会

看到，镜象也有同样性质，因而有时我们也说具有对形关系的两个物体互成镜象关系．这种对形关系也可以用另外一种等效的说法，即这个物体属于右手系，而另一个物体属于左手系．然而，用通常的旋转操作，无法使左手系和右手系相互变换从而彼此等效．于是，我们定义：如果两个物体具有相同的手性，那么就说它们是彼此**同宇**(*Congruent*)的．

需要指出，正如旋转的对称元素是一条直线那样，反演的对称元素是一个点．考查一下图1-1中的苯分子，我们将会发现，其中有一个位于分子中心的反演中心．

1-2d 平面反映 平面反映操作，有时称为**镜象反映**，在国际符号中用m表示，在熊夫利斯符号中用σ表示，如图1-3g所示．反映的平面就是镜象操作的对称元素，称为**镜面**．对空间给定的某一个点(x,y,z)作镜象操作的方法是：由这一点向镜面作一条垂直线并延长到镜面的另一边，在沿长线上取一点，使其到镜面的距离等于原来点到镜面的距离，这个点就是(x, y, z)点的镜象．因此，如果在镜面右边画上一个掌心向上的右手，那么它在镜面左边的镜象就是一个掌心向上的左手，如图所示．对于我们在本书中所取的坐标系，则有：

$$\{m[010]\}(x, y, z)=(x, -y, z). \qquad (1\text{-}5)$$

需要指出，为了标明镜面的取向，我们也使用了符号$[uvw]$，不过在这里它所表示的是镜面的法线方向．在这个图旁边的简示图中，两个圆圈所表示的也是$m(\sigma)$操作，这里，我们用带逗点的圆圈表示它是另一个圆圈的对形镜象．很明显，如果我们把逗点放在右边的圆圈中而不是放在左边的圆圈中，当然也可以．在附录1中，给出了一些特定取向的镜面的矩阵．

这个图的右边还有另一个以纸面为镜面的简示图．此时，我们将看到一个圆圈重合在另一个圆圈上．按国际表惯用的表示

法，是将圆圈分成两个半圆，分别在旁边标以“+”、“-”号，并且其中之一带有逗点而另一个不带逗点.

镜面的熊夫利斯符号σ，通常带有一个下标. 如果我们定义c轴为**主轴**，那么σ_h就是垂直于这个主轴的镜面(“h”表示水平，因为一般取主轴为竖直方向). 另外，还有两种包含主轴在内的镜面，它们或者是σ_v，或者是σ_d(竖直的或分角的). 镜面σ_v包含的是主轴和a轴，而σ_d除包含主轴以外，通常还包含a、b轴夹角的分角线. 例如，在图1-1的苯分子中就同时有这三种镜面. σ_h通过这个分子平面的全部原子，σ_v通过隔中心相对的一对原子，σ_d通过隔中心相对的一对C-C键的中点.

1-2e 旋转反演轴(非真旋转) 这里要讨论的最后一种类型的对称操作，由于两方面的原因使问题复杂化，以致不大好理解，首先，因为在国际系统中与在熊夫利斯系统中处理的方法不同，以致对称操作在两个不同系统中有不同的名称. 在国际系统中称为**旋转反演轴**，而在熊夫利斯系统中称为**非真旋转轴**. 为了简单起见，在本书中我们则经常把这两者统称为非真旋转. 第二个复杂因素在于这种对称操作是一种**复合操作**，就是说，它是另外两个操作的乘积. 一般说来，对于特定的晶体或分子，组合成这种复合操作的每一个操作本身并不是对称操作，而两者的乘积却是对称操作. 下面，我们来分别讨论这两套符号系统的处理方法.

国际方案 首先我们来讨论国际方案，并导出各个旋转反演对称操作. 不过，由于国际符号与熊夫利斯符号有一一对应关系，因而在国际符号后边的括号内也把熊夫利斯符号写上. 关于熊夫利斯符号，以后再作进一步说明.

在国际方案中，操作的过程是先进行$n(C_n)$旋转操作，接着再进行反演操作. 把这个复合操作写成乘积，即为$\bar{1}n(iC_n)$. 用简略的国际符号代替$\bar{1}n$，则写为$\bar{n}$. (熊夫利斯符号的简略写法将

在后边说明.)现在，我们先来讨论$\bar{4}(S_4^3)$，因为它可能是最容易想象的(图1-3h)。我们从掌心向上指向页顶的右手开始，转过$\frac{2\pi}{4}$，紧接着对原点作反演操作. 结果是导出一个掌心向下指向右方的左手. 为了完成此种操作的图形，我们对刚才得到的左手继续进行这种操作. 这时，我们又导出一个掌心向上指向页底的右手. 这个结果表明$\bar{4}^2=2$(或$S_4^6=S_4^2=C_2$)。现在，对这个第二次得到的手再一次进行此种操作. 于是，我们又导出一个掌心向下指向左方的左手，与此相应的操作是$\bar{4}^3(S_4)$。继续对刚才得到的左手进行此种操作. 于是我们就回到了开始时指向页顶的右手，因此，$\bar{4}^4=1$，为恒等操作. 至此，$\bar{4}$操作作为一个对称操作就很清楚了. 在操作示意图旁边，我们也画出了以圆圈、高度(+和-)、逗点所表示的常用的简示图. 于是，对于原子的某种排列方式，如果其位置由这些圆圈描述，我们就可以说$\bar{4}(S_4^3)$、$\bar{4}^3(S_4)$、$2(C_2)$全都是它的对称操作. 在这里，我们看到了对称操作$\bar{4}(S_4^3)$是如何隐含着2次旋转对称操作的. 同时，我们也注意到，对于这种由手(或圆圈)组成的体系，既没有单独的$4(C_4)$对称操作，也没有单独的$\bar{1}(i)$对称操作. 比如说，$4(C_4)$对第一只手操作得到的结果应当是掌心向上指向左方的第二只手，然而在图上，这只指向左方的手却是掌心向下的. 所以说，复合操作$\bar{4}(S_4^3)$确实是一种新的对称操作，而组成这个复合操作的两个分操作却不是对称操作. 掌握住这一点是十分重要的. 在附录1中我们也给出了这些对称操作的矩阵.

现在来考虑$\bar{3}(S_6^5)$操作：如果我们从纸面上方页顶处一个圆圈出发，作$\bar{1}3=\bar{3}(S_6^5)$操作，转过$\frac{2\pi}{3}$到左下方位置，紧接着对中心反演，于是导出右上方的圆圈. 这个圆圈在纸面下，与出发时的圆圈成对形关系. 继续进行六次这样的操作之后，就回到了

出发时的圆圈．因此，如果一个晶体或分子有这种原子排列方式，那么这个晶体或分子就有$\bar{3}(S_6^5)$的对称操作．

$\bar{6}(S_3^5)$操作比较容易，我们留给读者自己去完成．当你作这种操作时，你将会注意到，$\bar{6}^n$中的n为某些值时，它是新的操作，而为另一些值时，它是前面已经讨论过的操作．

我们还可以看到，$\bar{1}(i)$操作显然就是反演操作，不需要再讨论．另外，$\bar{2}$操作显然就是镜象操作，$\bar{2}=m(\sigma)$．读者从这里可以看出，为什么我们要用镜面的法线方向来表示镜面的取向．这个法线方向是平行于2轴的，因此，对镜面用其法线方向来表示取向就类似于在真旋转中用轴线方向来表示取向．

熊夫利斯方案　在这种方案中，非真旋转用下述方法得到：先作相应数目的旋转，紧接着对垂直于旋转轴的平面进行反映．这种操作的熊夫利斯符号是$S_n=\sigma C_n$，不过为了使符号更明确，我们把垂直于旋转轴的镜面加上脚标，于是写成$S_n=\sigma_h C_n$．这里"h"表示水平平面，当然我们是取非真旋转轴在竖直方向的．另外，对于S_n，恒有$S_n^m=(\sigma_h C_n)(\sigma_h C_n)\cdots=(\sigma_h C_n)^m$．

现在，我们采用这种方案来讨论$\bar{4}(S_4^3)$图．我们从指向页顶的右手出发，进行S_4操作，即转动$90°\left(\frac{2\pi}{4}\right)$再反映，导出的是指向左方的手，从而我们看出，$S_4$与$\bar{4}^3$等效．但我们记得，在进行$\bar{4}$操作时，导出的是指向右方的手．为了导出这个指向右方的手，我们必须进行三次S_4操作才行，即$\bar{4}$等效于S_4^3．如此进行下去，通过

$$E,\ S_4,\ S_4^2=C_2,\ S_4^3,\ S_4^4=E$$

的操作，我们则按反时针顺序依次导出图示中的各个手或圆圈．

可以看出，由熊夫利斯方案得到的位置比较整齐有序．例如

在$\bar{3}(S_6^5)$图中，如果重复运用S_6操作，就能按反时针顺序依次导出图示中的各个位置．然而，采用国际方案，这些位置是按顺时针顺序依次导出的，但对称操作的旋转部分却又必须按反时针方向进行(即我们规定的右手规则)．下面，我们列出$\bar{3}(S_6^5)$图中按反时针方向导出各个圆圈所对应的操作符号：

$$S_6 \quad S_6^2 = C_3 \quad S_6^3 = i \quad S_6^4 = C_3^2 \quad S_6^5 \quad S_6^6 = E$$

$$\bar{3}^5 \quad \bar{3}^4 = 3 \quad \bar{3}^3 = \bar{1} \quad \bar{3}^2 = 3^2 \quad \bar{3} \quad \bar{3}^6 = 1$$

对于$\bar{6}(S_3^5)$图，也可以按反时针方向得到同样的表：

$$S_3 \quad S_3^2 = C_3^2 \quad S_3^3 = \sigma_h \quad S_3^4 = C_3 \quad S_3^5 \quad S_3^6 = E$$

$$\bar{6}^5 \quad \bar{6}^4 = 6^4 \quad \bar{6}^3 = m \quad \bar{6}^2 = 6^2 \quad \bar{6} \quad \bar{6}^6 = 1$$

在结束关于对称操作问题讨论之前，应当指出：根据逆操作这一术语的定义，每一个对称操作的逆操作也一定是对称操作．所谓逆操作，就是说有另外一个操作，使两个操作之积为恒等操作．(如果A、B、C… 是对称操作，且$AC = E$为恒等操作，那么A就是C的逆操作，

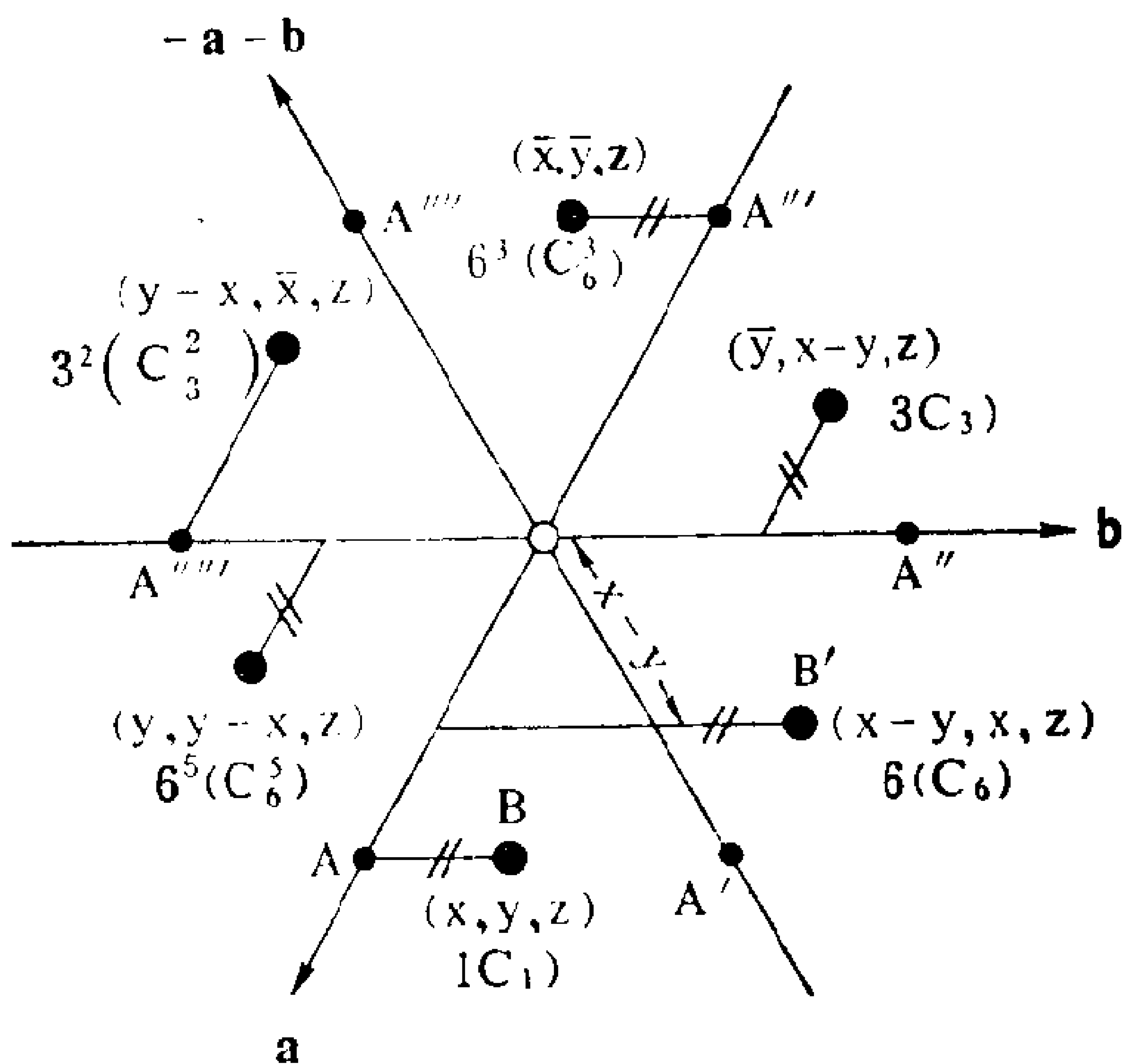


图1-4　六角参考轴中的一般等效位置

或者，因为可以证明左逆等于右逆，所以也可以说C是A的逆操作．) 下边，我们用熊夫利斯符号列出每一种对称操作的逆操作．

对称操作	逆操作	
C_n^m	C_n^{n-m}	
S_n^m	S_n^{n-m}	n为偶数，m为任何数
S_n^m	S_n^{2n-m}	n为奇数，m为奇数

n为奇数m为偶数时，$S_n^m = C_n^m$。E、i和σ的逆操作是其本身。

在附录1中并排列出了非真旋转操作和与之对应的真旋转操作。可以看出，任何一个对称操作矩阵的行列式总是±1，这是正交变换的一条重要特性。并且所有真旋转的行列式都是+1，非真旋转的行列式都是-1，操作的结果则或者是对形的，或者不是对形的。所以，要确定一个具体的矩阵究竟是真旋转还是非真旋转，就成为一件非常简单的事情了。

1-3 六角坐标

图1-4表示的是用$6^m(C_6^m)$对坐标为(x, y, z)的点进行操作的结果，此处$m=1, 2, 3, 4, 5, 6$，各点的坐标都相对于六角参考轴标出。这个图的目的，就是为了要非常清楚地说明各导出点的坐标，以及在彼此交角为120°的六角轴a和b坐标系中如何求得这些坐标。使用这个图我们就可以看到，对于这些对称操作乃至所有3^m和6^m操作，各点的坐标是如何求得的。例如，图中表明，用$6(C_6)$对坐标为(x, y, z)的点B进行操作，就得到一个新的坐标为$(x-y, x, z)$的点B'。仔细分析一下这个图，就可以清楚地看出这一结果。我们看到，平行于a轴测量B'点的坐标，是等于$A'A''$减去$A'B'$。$A'A''$等于x，而由等边三角形几何关系又可求得$A'B'$等于AB，因而等于y。所以B'点沿a轴测量的坐标是$x-y$。同样，我们求得平行于b轴测量的B'点坐标等于平行于a轴测量的A点坐标，即等于x。所以B'点的坐标是$(x-y, x, z)$。求得这个结果的另一种方法是用附录1中给出的矩阵。由此，

我们有

$$\{6\}(x,\ y,\ z)=\begin{bmatrix}1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x-y\\ x\\ z\end{bmatrix}。\qquad (1\text{-}6)$$

与我们从图上得到的结果一致．这是不奇怪的，因为这个矩阵当初就是从图形导出的．然而，矩阵方法能使我们迅速地求得继续操作所产生的其它点的坐标。现在，对于由$6^m(C_6^m)$操作联系起来的所有其它点，它们的坐标是怎么求得的，读者应该不难弄懂了。

问题

1．参考1-2e节所给出的非真旋转操作的表，请你自己证明两组符号(国际符号和熊夫利斯符号)之间有完全一一对应关系．

2．用矩阵乘法，求出与乘积 {2[100]}{4[001]} 或 $\{C_2[100]\}\{C_4[001]\}$等价的操作。再求与{4[001]}{2[100]}或$\{C_4[001]\}\{C_2[100]\}$等价的操作。二者的结果说明了什么？

3．证明在主动算符及与其相关的被动算符所用的矩阵之间，有关系$R_{主动}=(R_{被动})^{-1}$。再证明，如果将操作顺序反过来，则有主动算符与被动算符相互转换的关系，即如果$R_{主动}S_{主动}=T_{主动}$，则有$S_{被动}R_{被动}=\bar{1}_{被动}$

4．在图1-4中，如果a轴和b轴按反时针方向绕c轴转30°，那么相对于此种新的取向，这些一般点的坐标变成了什么？请你用图示法和矩阵乘法两种方法求出结果．

5．证明：(a)$S_n^{\frac{n}{2}}=i$，当$\frac{n}{2}$为奇数时．(b)偶次S_n轴恒隐含有$C_{\frac{n}{2}}$轴．

6．以下操作中可以产生多少独立的操作：(a) S_n当n为奇数时．(b) S_n当n为偶数时．

7．证明附录1中旋转矩阵的行列式恒等于±1．说明两个非真旋转的乘积是一个真旋转，但反之则不成立．

8．H_2O分子的四个对称操作是什么？埃及金字塔的八个对称操作是什么？

第二章 晶　系

在确立了对结晶物质有重要意义的各种对称操作之后，我们一定会提出这样一个问题：如何按照对称操作把晶体加以分类和表征晶体？(应当指出，这里所说的晶体是指“完全有序”的晶体．然而实际上，晶体总会有热运动和其它形式的无序，例如合金，由于这样的无序性，就只能形成某种平均结构．但尽管如此，只要不是在局域水平上讨论，仍然可以认为这种晶体具有一定的对称性．)在这一章中，我们要把基本对称操作应用到点阵上，并对单胞的棱长和轴间角附加某些限制，从而得到**七种晶系**．不过这七种晶系只是对晶体所作的最粗的分类．在以后几章中，我们还要继续讨论14种布拉菲点阵、32种点群和230种空间群．从某种意义上说，每做一次进一步的分类，就更详细地描述了晶体．

2-1　点阵

我们定义**点阵**是在空间中由点排成的无限阵列，其中每一点与其它所有的这种点有完全相同的环境．产生此种阵列的最简单方法，是借助于所有晶体都具有的最基本的特征**平移不变性**．这种性质可以很方便地用**初基平移矢量**表述为

$$\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}1)$$

此处n_i为任意整数，a、b、c是沿适当选定的各个轴向的矢量，a和b不共线，c和ab平面不共面；所有a、b、c都是从同一个原点引出的矢量并作为**参考轴**．

如图2-1所示，如果将方程(2-1)所给出的无数矢量的端点取

作阵列中的点，那就得到了点的阵列．为了简单起见，我们只画出了三维点阵的投影．如果在这个阵列中选定一点作为原点，相对于这一点考虑其它点，那么方程（2-1）所给出的就是由原点到这些点的矢量．例如，由原点引出的矢量2a＋3b＋5c，它所给出的就是其坐标在 a 方向为 2 个单位，b 方向 为 3 个单位，c 方向为 5 个单位的点．于是，我们可以看出，只要对各个基本矢量a、b、c取各种整倍数，由此导出的所有点的集合就是点的阵列，而这些点就是方程（2-1）所给出的所有平移矢量的端点．并且，我们还可以看出，选哪一个阵点作为原点是无关紧要的，因为从任何一个阵点来看，阵列总是相同的．

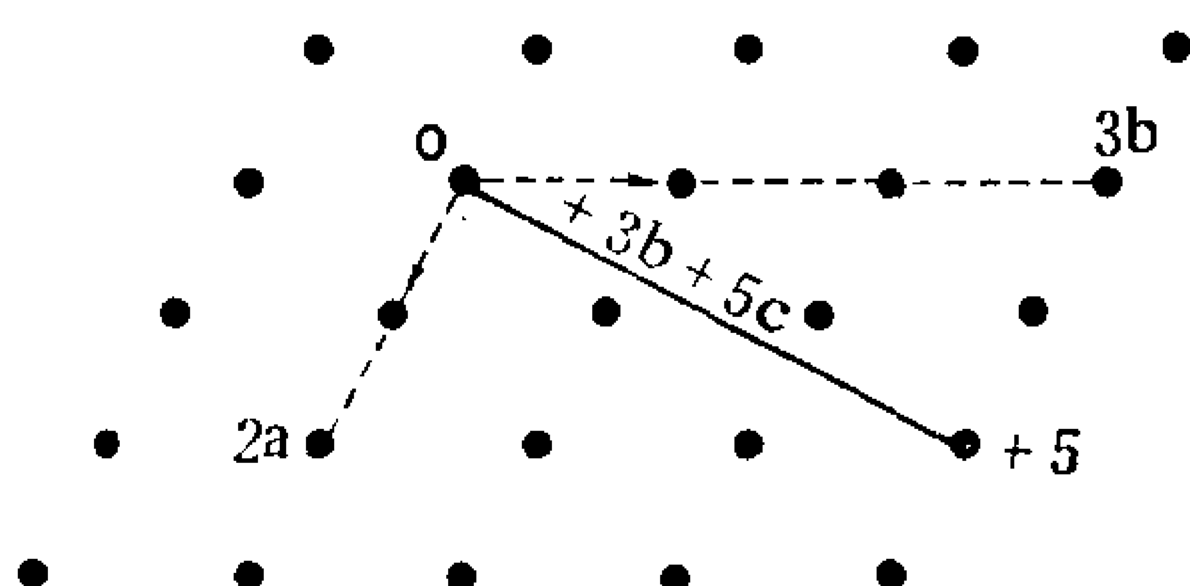


图2-1 投影图上的点阵．

注意，我们在这里没有提到 a、b、c 之间的夹角．事实上，如果轴间角没有特定关系，那么所导出的点阵就形成斜形的网格(图2-1所示就是一种斜形点阵)．如果轴间角是90°，就是说，各个轴是相互正交的，那么，导出的阵列就是正方形的或者是矩形的，这则取决于各个矢量a、b、c在长度上是否相等．

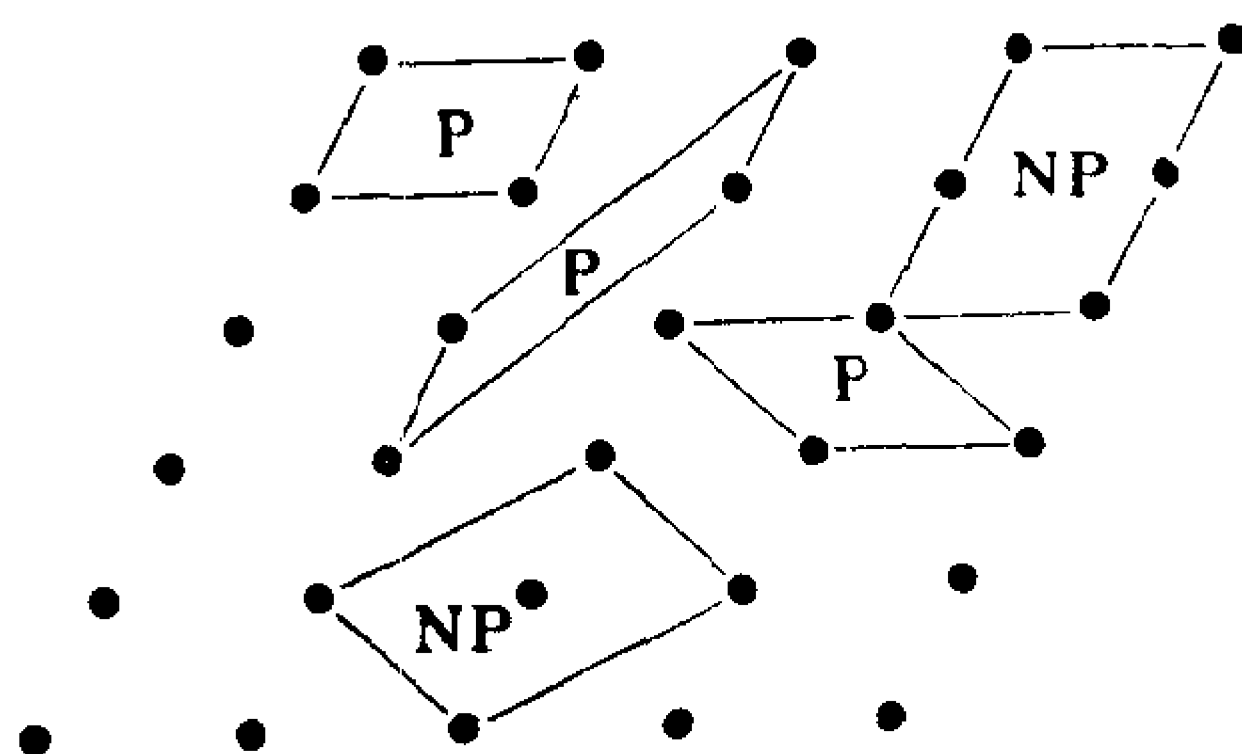


图2-2 初基单胞和非初基单胞的若干例子．

2-2 初基单胞

我们取 a、b、c 轴为棱形成平行六面体，就得到一个大小为

a·(b×c)的空间体积．如果按方程（2-1）所给的矢量使它作平行于其自身的平移，结果一定能排满整个空间并导出此种点阵．如果这种空间体积只含有**一个**阵点(如图2-2中所给出的)，我们就称它为**初基单胞**.(在这里应当说明一下所谓初基单胞含有一个阵点是什么意思．如果单胞的原点选在一个阵点上，那么这个单胞的每个顶角上都有一个阵点，总共有八个阵点；然而，由于每个阵点分属于八个单胞，所以属于每一个初基单胞的阵点有$8\times\left(\frac{1}{8}\right)$个．如果我们设想将单胞稍为挪动一点位置，使其原点离开阵点，那就更容易看出这一结果，这时，如果单胞是初基的，那么在单胞内部就只能找到一个阵点．)

用来描述点阵的单胞并不是只有初基单胞这一种型式．对于**单胞**这个更一般的名词，我们可以采用与前面所述大致相同的方法，定义它是由三个矢量构成的平行六面体，当我们按照这三个矢量的所有组合在整个空间平移时，就如同初基单胞的情况一样，它将排满整个点阵空间．所不同的是每一个单胞不要求只含一个阵点．我们把所含阵点多于一个的单胞称为**非初基单胞**或**复式初基单胞**．图2-2所示是一些初基单胞和非初基单胞的例子．

需要指出，所有初基单胞的体积（在图2-2中是面积）是相同的．显然，初基单胞和非初基单胞可以有无数多种选取方法．然而，如果我们注意到某些规定，那么，对如何选取单胞就有了某些限制．但不管情况如何，非常重要的一点是要认识到：无论怎样选轴，点阵总是不变的．不过，由于选取不同的单胞，可能导致同一个点阵有不同的名称和符号.(注：按照我们定义的单胞，原点不一定选在阵点上．我们所要求的是：单胞在整个空间重复平移之后，应能导出此种点阵．显然，即使原点不选在阵点上，这种要求也是能够满足的．)

我们还要给晶体结构这个词下个定义．我们说到**晶体结构**，意思就是指的晶体中原子的周期排列．这种晶体结构可以描述为每一个阵点和原子团的结合．这样的原子团就称为结构的**基元**或**点阵复容**．因此，晶体结构是由点阵和基元构成的．我们只要将单胞及其中原子在整个空间重复，就可以得到晶体结构．而初基单胞是能给出晶体结构的最小单胞．但是，有时我们宁肯选取较大的单胞，以便更清楚地显示出点阵的对称性．这个问题在以后各章中还要充分讨论．

无论单胞是否是初基的，我们都必须记住：对于晶体结构，所讨论的是单胞**连同其中所含实体**的对称性，而不只是阵点排成的裸单胞的对称性．

2-3 晶系

在着手推导晶系以前，有必要先说一下一个有关的**规则**．这就是，对于所选取的单胞，我们采用通常的右手坐标系，令各个轴为 a、b、c，轴间角为 α、β、γ．图 2-3 示出这些轴和轴间角．

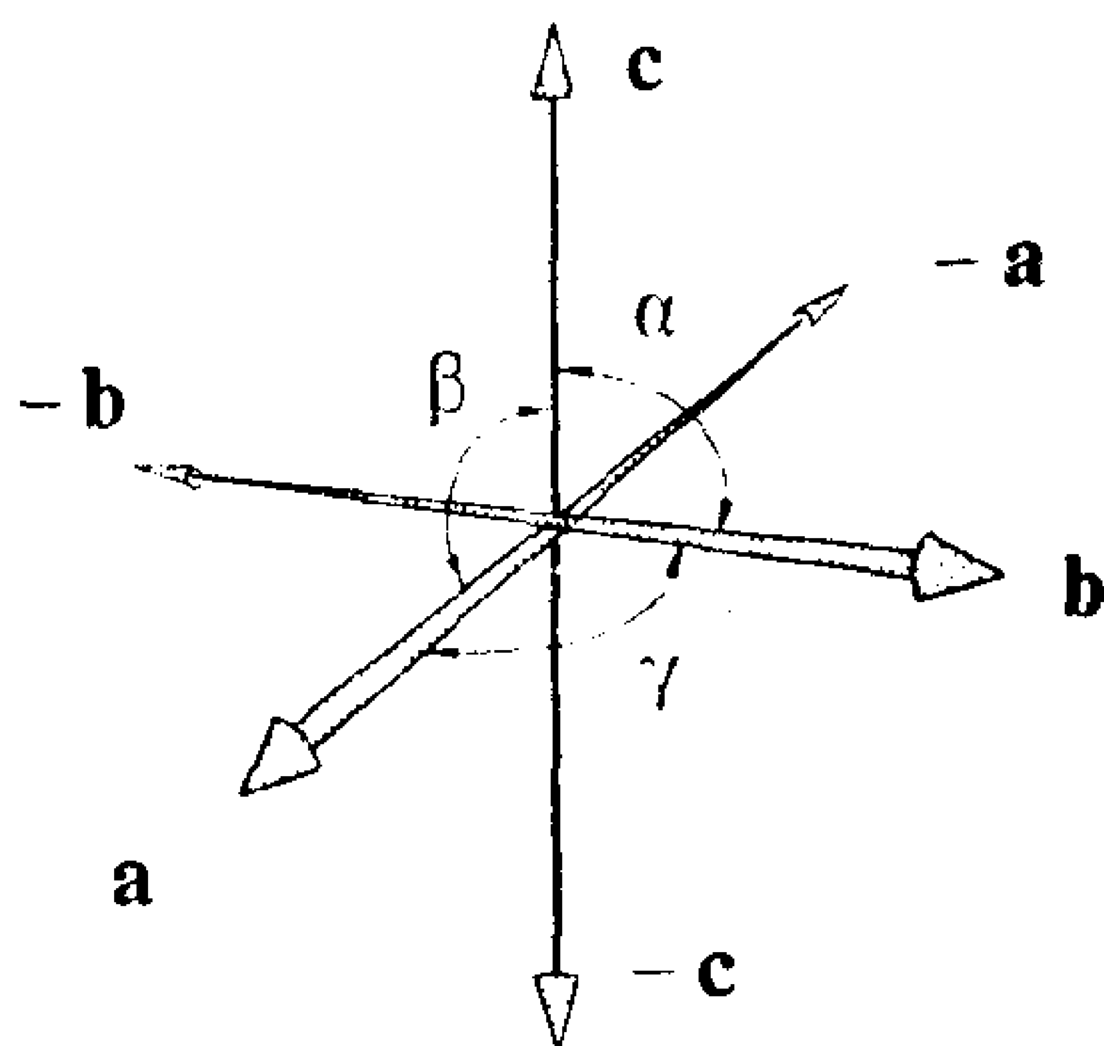


图2-3 轴与轴间角．

关于晶系的讨论，我们将先考虑最低次对称操作对单胞的作用，然后，除 3 次轴和 6 次轴以外，再把我们的方法逐步引伸到最高对称性（我们把 3 次轴和 6 次轴留到最后，是因为在那里出现了很多复杂问题，以致与其有关的晶系变得相当特殊）．七种晶系的提出，正是由于将各种不同的真旋转和非真旋转应用于单胞的各个轴或点阵平移矢量所得到的结果．我们可以

按照以下方法用一般术语从数学上来讨论这一问题．如我们在第一章所作过的那样，现在来考虑对称操作R作用于一般位矢$\mathbf{r}$的结果．这个位矢是从单胞的原点（可以取在某个阵点上）引到其中某个一般位置的矢量，我们可以将它表示成沿 $\mathbf{a}$、$\mathbf{b}$、$\mathbf{c}$ 轴的分量形式．这些分量在选定的坐标系中通常被表示成单胞轴长的分数．这就是说，在单胞中离开原点的某个$(x,\ y,\ z)$点，它的矢量分量为$x\mathbf{a}$、$y\mathbf{b}$、$z\mathbf{c}$．由于我们通常用分数坐标表示晶体结构中的原子位置，所以这种分数坐标常被称为**原子位置参数**．于是，从原点引到点$(x,\ y, z)$的位矢$\mathbf{r}$表为

$$\mathbf{r}=x\mathbf{a}+y\mathbf{b}+z\mathbf{c}. \tag{2-2}$$

进行R操作以后，我们得到一个新的点$(x',\ y',\ z')$，它与第一个点$(x,\ y,\ z)$的关系为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \tag{2-3}$$

这个关系与方程（1-1a）所给出的关系相同（仅仅由于我们考虑的是单胞，所以这里用的坐标是分数）．我们将新点用矢量$\mathbf{r}'$表示，于是

$$\mathbf{r}'=R\mathbf{r}=x'\mathbf{a}+y'\mathbf{b}+z'\mathbf{c}. \tag{2-4}$$

由于我们所取的R是对称操作，所以，如果我们将操作前和操作后沿各个轴向的矢量分量作一个比较，就能求得单胞各个轴之间的关系．我们将要看到，对称操作对单胞的几何形状隐含某些限制，从而使轴长和轴间角之间具有某些关系．在以下的讨论中我们要指出：用来定义晶系的旋转操作 $n(C_n)$和非真旋转操作 S_n，只有$n=1$，2，3，4，6五种．这是因为要使单胞一个换一个地填满整个空间，n就不可能是其它值．这个问题可以简单证明如下：

如图2-4所示，考虑两个阵点A和A'，它们相距一个平移单位

t. 将一定的旋转算符R或它的逆算符R^{-1}分别作用在这两点上，从而使AA'旋转一个α角而得到两个新的点B和B'。(在1—2节已经讨论过，每一个对称操作的逆操作也是一个对称操作）B和B'也应都是阵点，这就要求它们之间的距离t'必定是基本平移单位t的整数倍。因此，我们可以写为

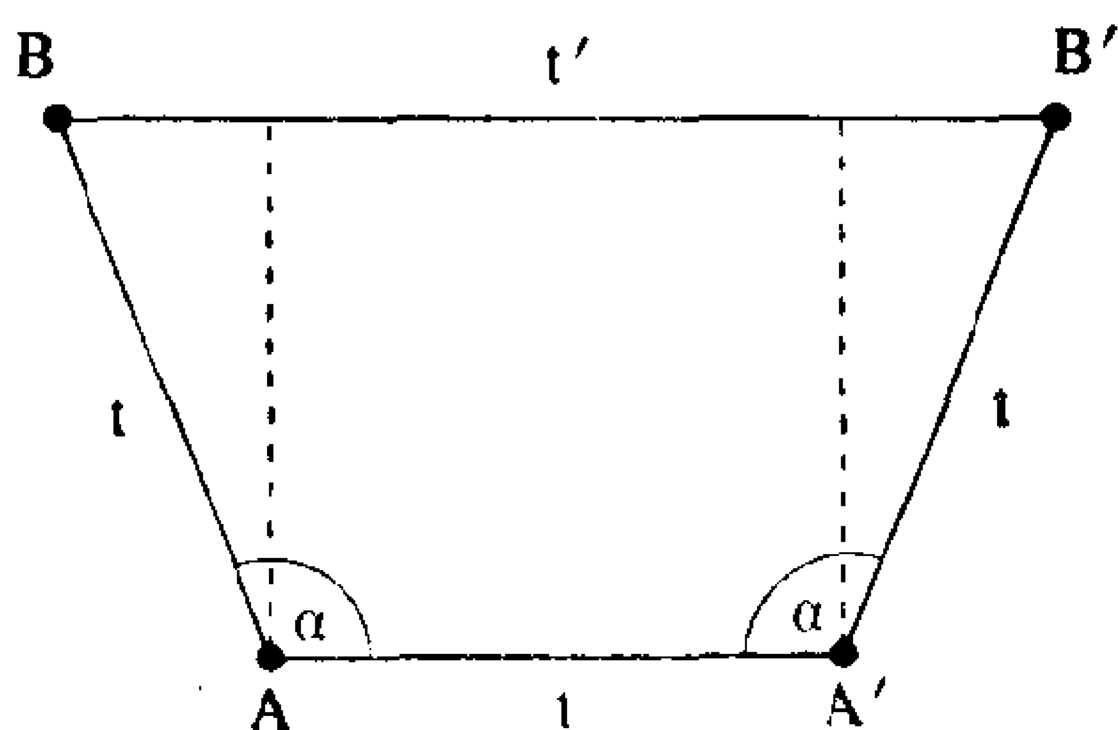


图2-4 点阵中的阵点.

$$t' = mt，此处m是某一整数. \tag{2-5}$$

另外，从图中又得到

$$t' = -2t\cos\alpha + t. \tag{2-6}$$

把这两个方程结合起来，我们求得

$$\cos\alpha = (1-m)/2. \tag{2-7}$$

现在，如果m是整数，那么$1-m=M$也是整数。而且，在给定的R操作下，为了使结果具有封闭性，α角必定在0°和180°之间，即$\cos\alpha$在$+1$和-1之间。

$$|\cos\alpha| \leqslant 1, \tag{2-8a}$$

因此

$$|M| \leqslant 2, \tag{2-8b}$$

于是

$$M = -2，-1，0，1，2. \tag{2-8c}$$

这表明α的值只能是

$$\pi，\frac{2\pi}{3}，\frac{\pi}{2}，\frac{\pi}{3}，0. \tag{2-8d}$$

所以，$2\pi/n$的旋转对应的只能是$n=2，3，4，6，1$。对于非真旋转，我们也会得到同样的限制条件。

另外还有一种证明方法如下：比如，相对于正交笛卡尔坐标给一个绕c轴的真旋转，旋转角为θ，则其矩阵为

$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

根据群论研究已知，如果我们所讨论的是晶体的对称操作，那么，此种矩阵的迹（对角元素的和）一定等于整数.（例如可参阅 Streitwolf 的著作，p.60.）因为$|\cos\theta|$最大值是1，所以矩阵的迹一定在+3和-1之间，即

$$1+2\cos\theta=3,\ 2,\ 1,\ 0,\ -1,$$

因此，

$$\cos\theta=1,\ \frac{1}{2},\ 0,\ -\frac{1}{2},\ -1.$$

正如我们所预期的，这五个解分别给出$n=1, 6, 4, 3, 2$五种旋转.

现在，我们就来逐个地讨论七种晶系，从而我们可以看到将较高对称性逐步加进去所起的作用.

2-3a　三斜晶系　在这一般情况下，除了$1(E)$或$\bar{1}(i)$之外，单胞没有旋转对称性. 对于$1(E)$，根据方程(2-4)，我们可以写出

$$\mathbf{r}'=\{1\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\mathbf{r}=x'\mathbf{a}+y'\mathbf{b}+z'\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}9a)$$

式中

$$x'=1x+0y+0z,$$
$$y'=0x+1y+0z,$$
$$z'=0x+0y+1z, \qquad (2\text{-}9b)$$

$1(E)$操作的矩阵可以从附录1中查得. 正由于我们要求这个操作是对称操作，所以我们得到

$$\mathbf{r}' = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \tag{2-9c}$$

这正是恒等操作所预期的结果。

在这种一般情况的例子中，各个分数坐标都没有改变。如果我们用同样方法继续讨论$\bar{1}(i)$操作，就得到

$$\mathbf{r}' = \{\bar{1}\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} - z\mathbf{c}. \tag{2-10}$$

在这种情况下，所有的符号都变号了。注意，对于这两种情况，x、y、z坐标仍然"依附"在a、b、c轴上。这是一种简化的说法，意思是指各个轴都不具有对称性，这些轴彼此之间没有任何关系，所以对单胞的几何形状没有特别限制。因此，由对称操作$1(E)$或$\bar{1}(i)$决定的单胞，我们称它是三斜的，单胞的几何形状是

$$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma.$$

我们还要提出一个值得注意的重要问题。符号"$\neq$"所表示的是此种对称性**不要求**各个量相等。然而，在实验精度范围内，对单胞的实验测定完全有可能得出某些轴或全部轴相等的结果。这并不能说明此种晶体就一定有高对称性。在多数情况下，只有考虑了单胞中原子排列的对称性和某些物理性质的对称性之后，才能搞清楚晶体的真实对称性。例如$PbZrO_3$，从单胞的几何形状看，这种晶体似乎是四方晶系(参看2-3d节)，然而，原子排列所表现出的对称性却远不是四方的。有时，由于温度的变化可能使单胞发生很大畸变，以致使真实的对称性充分显示出来。不过，我们要记住，对各个轴和轴间角给以限制的是对称性，而不是其它因素。

2-3b 单斜晶系 在这种晶系中，重要的对称元素是2次旋转轴$2(C_2)$和镜面$m(\sigma)$。令2次轴在c方向，这称为**第一种定向**，是大多数固体科学家惯用的规则。(然而需要注意，结晶学家们常常采用**第二种定向**，规定2次轴在b方向。)现在来考虑将2次旋转加到单胞上所带来的限制。很显然，为了转过180°把a和$-$a联系

起来，a轴必须垂直于旋转轴c，否则，作用在a上的2次旋转还要产生一个与 $-$a成某一角度的另一个轴.这种情况可以在图2-5a中看到，其中新轴标为a′. 同样，b轴必须垂直于c轴，但不要求垂直于a 轴. 利用附录 1 中的矩阵，我们可以将 2 次操作的结果写为

$$\mathbf{r}' = \{2[001]\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \qquad (2-11)$$

将$m(\sigma)$操作(m垂直于c)的结果写为

$$\mathbf{r}' = \{m[001]\}\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} - z\mathbf{c}. \qquad (2-12)$$

方程(2-11)中c分量和a、b分量之间符号上的不同，意味着a、b都与c垂直，这可以从变换前后这些分量的标积看出. 变换前，a轴分量和c轴分量的标积为

$$x\mathbf{a} \cdot z\mathbf{c}, \qquad (2-13a)$$

变换后为

$$x'\mathbf{a} \cdot z'\mathbf{c} = -x\mathbf{a} \cdot z\mathbf{c}, \qquad (2-13b)$$

此处,方程(2-13b)的右边引用了方程(2-11)的结果$x' = -x, z' = z$. 由于我们要求2(C_2)操作是对称操作，即操作后晶体不变，所以，根据定义，方程(2-13a)和方程(2-13b)必须相等. 于是，我们得到

$$xz|\mathbf{a}||\mathbf{c}|\cos\beta = -xz|\mathbf{a}||\mathbf{c}|\cos\beta, \qquad (2-14a)$$

$$\cos\beta = -\cos\beta \text{或} \beta = 90°. \qquad (2-14b)$$

由于$\beta = 90°$，这就说明了a和c是垂直的. 用同样方法也可以证明b和c垂直 ($\alpha = 90°$). 然而，对a方向分量和b方向分量求同样的标积，我们得到的则是恒等式. 所得结果为

$$x'y'|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\gamma = xy|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\gamma, \qquad (2-15)$$

使用方程(2-11)，并没有给出什么新的内容. 因此，γ是不确定的. 另外，在这些操作下各个轴的大小没有发生交叉变化，这一事实说明对各个轴的长度没有给出限制. 因此，对于“第一种定

向”，单斜晶系有

$$a \neq b \neq c, \ \alpha = \beta = 90°, \ \gamma \neq 90°.$$

应当指出，我们通常选取的单胞是使γ大于90°。实际上，除了在描述晶体结构问题上不如此就要出现混淆以外，这只是一个不严格的**规定**。同样，我们用镜面代替2次旋转轴，引用方程(2-12)，也得到同样的各个轴和轴间角的关系。图2-5b所示就是一个单斜单胞。

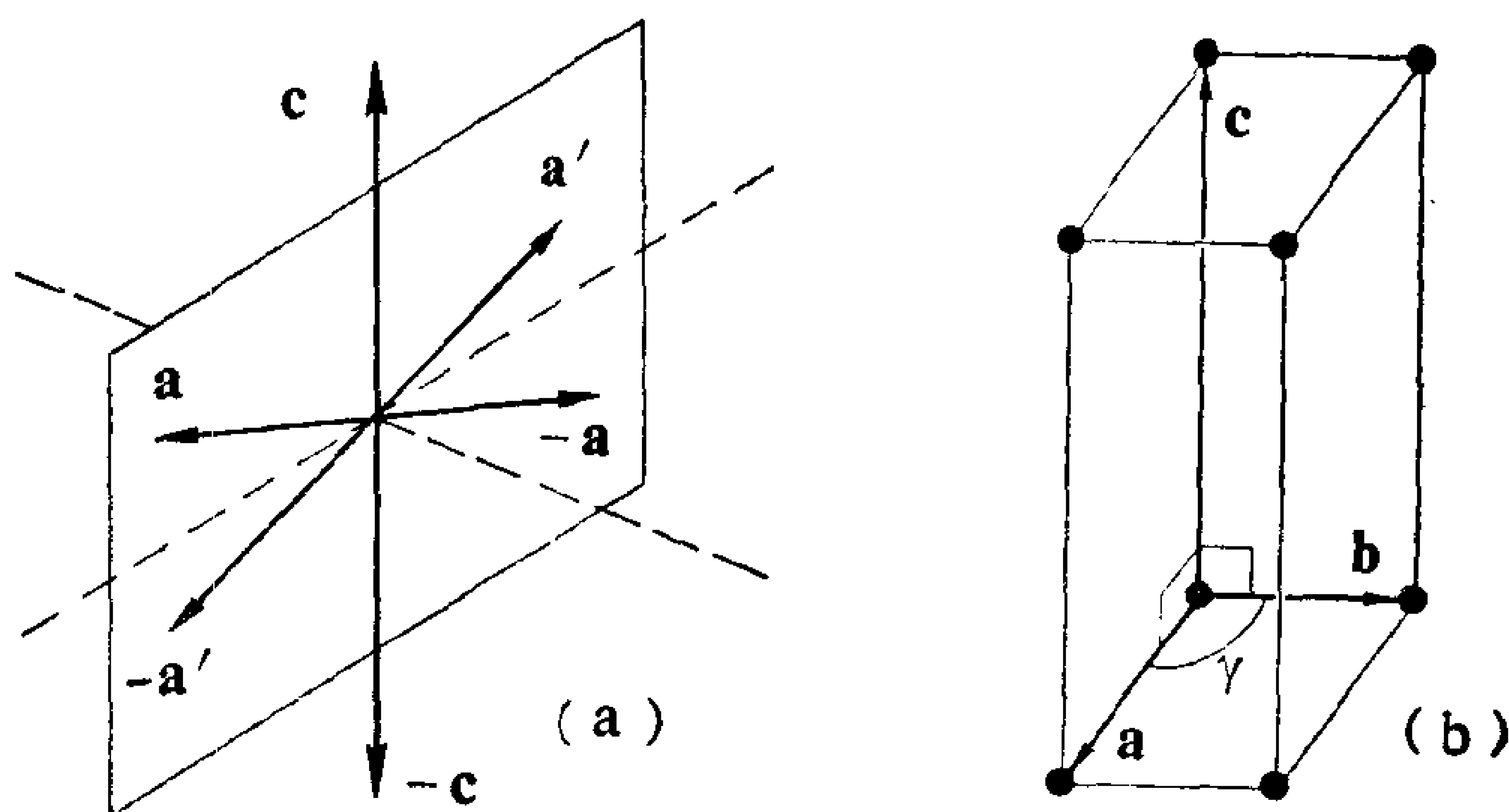


图2-5 (a) 绕c轴进行2次对称操作的结果。
(b) 单斜单胞。

当然，如果我们选用“第二种定向”，2次轴是b轴，或者镜面垂直于b轴，那么，我们得到的是

$$a \neq b \neq c, \ \alpha = \gamma = 90°, \ \beta \neq 90°.$$

这“第二种定向”，通常是结晶学家们乐于选用的。

2-3c 正交晶系 在这种晶系中，我们考虑两个或两个以上2次轴或$\bar{2}$轴（即镜面）的作用。假定沿a轴（或[100]方向）和b轴（或[010]方向）有2次轴，那么，我们就可以得到

$$\{2[100]\}\mathbf{r} = x\mathbf{a} - y\mathbf{b} - z\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}16a)$$

和

$$\{2[010]\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a} + y\mathbf{b} - z\mathbf{c}. \qquad (2\text{-}16b)$$

如果再取这两个操作的积，就得到

$$\{2[100]\}\{2[010]\}\mathbf{r} = -x\mathbf{a} - y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}16c)$$

结果和绕c轴（或[001]方向）的 2 次旋转轴相同．这说明，如果有两个 2 次轴，就必然有第三个 2 次轴．而且，通过符号的变化，使我们知道它与前两个 2 次轴垂直．正如我们在单斜晶系中利用方程（2-13）和（2-14）那样，由方程（2-16a）使我们知道a与b、c垂直，由方程（2-16b）使我们知道b与a、c垂直．因此，所得到的三个轴互相垂直．由于坐标没有发生相对于各个轴的互换，所以轴长没有受到限制．因此，由两个 2 次轴我们导出了一个晶系，称为正交晶系，此时有

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°.$$

最后，我们留下一个问题给读者作为练习：证明镜面和 2 次轴的适当组合也导出正交晶系．

2-3d 四方晶系 在这种情况中，我们考虑一个$4(C_4)$或一个$\bar{4}(S_4^3)$操作对单胞的限制．按照在单斜晶系中对方程（2-13）和（2-14）同样的论证，我们可以看到，如果将$4(C_4)$选在c轴方向(惯用取法)，则a和b必定垂直于c．并且，为了不致产生多余的轴，这种 4 次操作一定是依次使＋a 运动到＋b，＋b 运动到－a，－a运动到－b，－b运动到＋a．这从数学上可以写成

$$\mathbf{r}' = \{4[001]\}\mathbf{r} = -y\mathbf{a} + x\mathbf{b} + z\mathbf{c}. \qquad (2\text{-}17a)$$

同样，我们还可以得到

$$\mathbf{r}' = \{4^3[001]\}\mathbf{r} = y\mathbf{a} - x\mathbf{b} + z\mathbf{c}. \qquad (2\text{-}17b)$$

并且，对于$\bar{4}(S_4^3)$和$\bar{4}^3(S_4)$也具有类似的关系．这里，符号的变化又一次说明a、b、c是互相垂直的．应当指出，现在出现了x和y的交换，说明a和b的长度一定相同．因此，从$4(C_4)$或$\bar{4}(S_4^3)$操作导出了一个新的晶系，我们称之为四方晶系，此时有

$$a = b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°.$$

当然c可以大于或小于$a=b$。

2-3e　立方晶系　这种晶系是固体物理学家和固体化学家所熟知的具有最高对称性的晶系．然而尽管如此，我们也还是要比较仔细地讨论一下如何定义这种晶系．如果以所有轴相等和所有角等于90°作为判据来定义这种晶系，那是不充分的．正如我们一直强调指出的，在确定晶系的问题中，对称性是一个重要的判据．正是对称性而不是其它条件决定了我们如何选轴．那么，在立方晶系中，重要的对称元素是什么呢？大概会使人感到意外，它们却不是在立方体上容易看到的三个互相垂直的4次轴，反而是沿着立方单胞体对角线$\langle 111\rangle$方向的四个3次轴．（注：**尖括号**表示一组对称等价方向．对于$\langle 111\rangle$，所表示的是$[111]$、$[11\bar{1}]$、$[1\bar{1}1]$、$[\bar{1}11]$、$[1\bar{1}\bar{1}]$、$[\bar{1}1\bar{1}]$、$[\bar{1}\bar{1}1]$、$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$一组方向．）正如我们在第四章和第五章将要看到的，没有4次轴的立方晶体是完全可能的．用群论或球面三角能够证明，如果晶体有一个以上的3次轴，那么它就必定同时有四个3次轴，每两个之间的交角是109°28′．

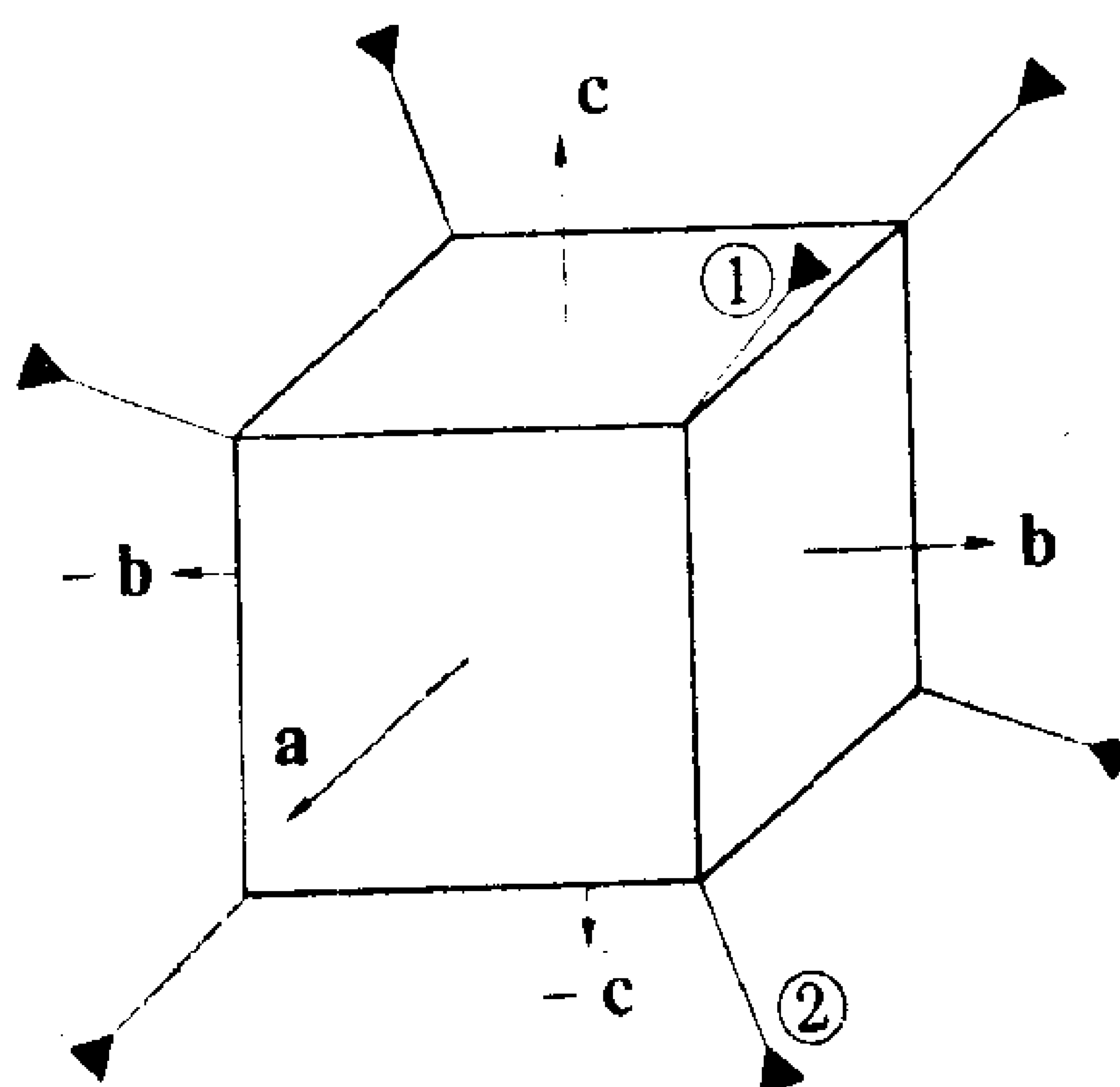


图2-6　立方晶系的四个3次对称轴．

现在，我们来证明由四个3次轴给出的是立方单胞．参看图2-6，将$[111]$方向的3次轴（在图上用①标记）对$\mathbf{r}$作一次或两次操作，得到

$$\{3[111]\}\mathbf{r}=z\mathbf{a}+x\mathbf{b}+y\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}18a)$$

$$\{3^2[111]\}\mathbf{r}=y\mathbf{a}+z\mathbf{b}+x\mathbf{c}. \qquad (2\text{-}18b)$$

由于各分量可以自由地互相交换，这说明全部的轴都是可以互相

交换的，因此，它们有相等的长度.

将图上标记为②的[11$\bar{1}$]方向的3次轴对r作同样操作，得到

$$\{3[11\bar{1}]\}\mathbf{r}=y\mathbf{a}-z\mathbf{b}-x\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}19a)$$

$$\{3^2[11\bar{1}]\}\mathbf{r}=-z\mathbf{a}+x\mathbf{b}-y\mathbf{c}. \qquad (2\text{-}19b)$$

其余的3次轴也可以得到类似的关系. 于是我们看出，除了各个轴相等之外，符号本身的交换还说明所有的轴都是正交的. 因此，我们选取的四个3次轴给出一个新的晶系，称为立方晶系，有

$$a=b=c,\ \alpha=\beta=\gamma=90°.$$

2-3f 三方晶系和六方晶系 我们有意把三方晶系和六方晶系留到最后，是因为这两种晶系在某些方面存在着与其它晶系不同的问题. 在文献中对于这两种晶系相当混乱，我们希望以下的讨论和3-3f节关于有心化的讨论将能澄清这个问题. 建议读者在学习3-3f节之后，最好再重读一下现在这一节.

我们先来讨论**六方晶系**. 这种晶系可以定义为具有单一的$6(C_6)$或$\bar{6}(S_3^5)$轴的晶系. 注意，我们在这里立刻碰到一个概念性的困难，即$\bar{6}$轴等效于以熊夫利斯符号表示的3次非真旋转轴S_3^5，或者说，等效于带有垂直镜面的3次真旋转轴（在国际符号中表为$\frac{3}{m}$）. 这个关系将在第四章中讨论. 就是说，六方晶系可以用6次轴描述，也可以用结合有其它对称操作的3次轴描述，而究竟用哪一种方法，这里可能有些混乱. 按照和其它晶系相同的讨论，6或$\bar{6}$对称性导致a轴和b轴互成120°角. 例如，我们可以利用图1-4或附录1中的矩阵写出

$$\mathbf{r}'=\{6[001]\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}1 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\mathbf{r}=x'\mathbf{a}+y'\mathbf{b}+z'\mathbf{c}, \qquad (2\text{-}20a)$$

其中

$$x'=1x-1y+0z,$$

$$y' = 1x + 0y + 0z,$$

$$z' = 0x + 0y + 1z, \qquad (2-20b)$$

所以，我们得

$$\{6[001]\}\mathbf{r} = x(\mathbf{a} + \mathbf{b}) - y\mathbf{a} + z\mathbf{c}. \qquad (2-20c)$$

同样，我们求得

$$\mathbf{r}' = \{6^2[001]\}\mathbf{r} = x\mathbf{b} + y(-\mathbf{a} - \mathbf{b}) + z\mathbf{c}, \qquad (2-21)$$

如此等等。

相对于a轴和b轴的坐标x和y可以自由交换，说明a和b的长度相等。而且，可以十分简单地证明，这些方程是由互成120°角的a轴和b轴构成的。事实上，变换前a、b轴分量的标积与变换后的标积具有相关性。例如，对于$\{6[001]\}\mathbf{r}$，此种关系是

$$x\mathbf{a} \cdot y\mathbf{b} = x(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \cdot (-y\mathbf{a}), \qquad (2-22)$$

所以得到

$$xy|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\gamma = xy[-|\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos\gamma - |\mathbf{a}|^2], \qquad (2-23)$$

于是，由$|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$，我们得到

$$\cos\gamma = -\frac{1}{2} \qquad (2-24)$$

可见，a轴和b轴夹角为 120°.（当然，这是意料中的，因为在第一章中推导出 6 次旋转矩阵时就假定了参考轴之间夹角为120°。然而，为了看清楚将它作用到单胞上，轴间关系仍保持不变，现在就更明晰了。）用同样方法我们可以证明 c 垂直于a和b。因此，6 次对称性就意味着

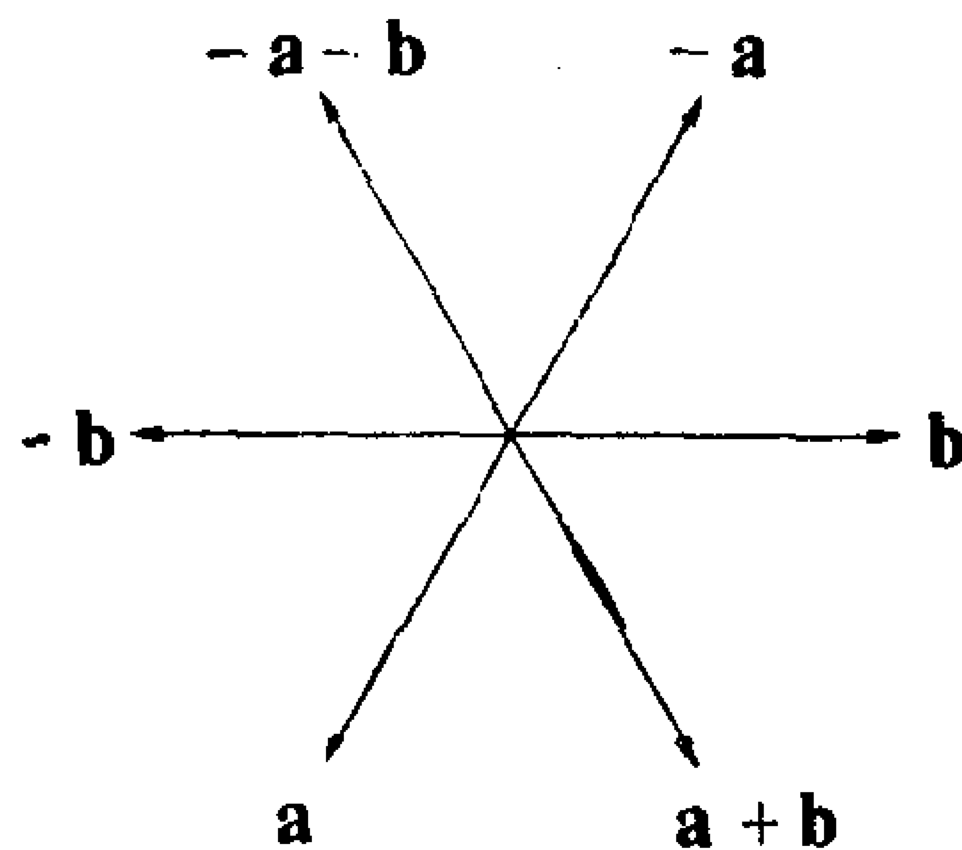


图2-7 六方晶系的各个轴。

$$a = b \neq c, \ \alpha = \beta = 90°, \ \gamma = 120°.$$

此外还应指出，除了a轴和b轴以外，还有一个$-a-b$，在长度上与a、b相等，而它与a轴和b轴之间的夹角都是120°(参看图2-7)。当然，我们也可以选$-a-b$作为一个轴，从而在这种晶系中有四个可能的轴。我们有时就使用这种四轴配置，特别在讨论晶体形态时常常如此。不过，我们在下面将继续使用这种三轴符号。另外还有一点必须注意的是，有些书中，会看到六方点阵单胞被画成六棱柱形，这是不正确的。实际上，一个六棱柱由三个单胞构成。而规定的六方单胞也象定义其它晶系的单胞一样，是一个平行六面体。(例如，可参看图2-8a.)

对于**三方晶系**，我们定义它是具有单一的$3(C_3)$或$\bar{3}(S_6^5)$轴的晶系。同样要指出，这里也有关于$\bar{3}$和S_6^5的概念性困难。由于六方晶系和三方晶系的单胞轴之间有相同关系，目前，有些作者认为，最好是把三方晶系看成六方晶系的特殊情况，而不作单独处理。(例如，可参阅Megaw的著作。)

下面的问题是：基本上有两种定义晶系的方法。一种是用**晶体**的对称性(如我们这里所做的，见2-2节的末尾部分)，另一种是用**点阵**的对称性。按照后一种方法，我们考虑的是具有6次对称性的六方点阵(用符号P表示)，从而导出**六方晶系**。在这种方案中，另外还有一个所谓**菱形晶系**(用R表示)，其中有3次对称性但**没有**6次对称性(见后面的讨论)。这样一来，按这种方案，虽然晶系总数还是七种，但没有三方晶系。尽管这种方案有一定优点，但我们还是坚持采用目前国际表中的方法，这是大多数人熟悉的方法，即有一个独立的六方晶系和一个独立的三方晶系，而将菱形晶系作为三方晶系的特殊情况。

因此，我们现在再来讨论一下菱形单胞这种特殊情况。在**菱形单胞**中，各个轴和轴间角所满足的条件是

$$a=b=c, \qquad \alpha=\beta=\gamma,$$

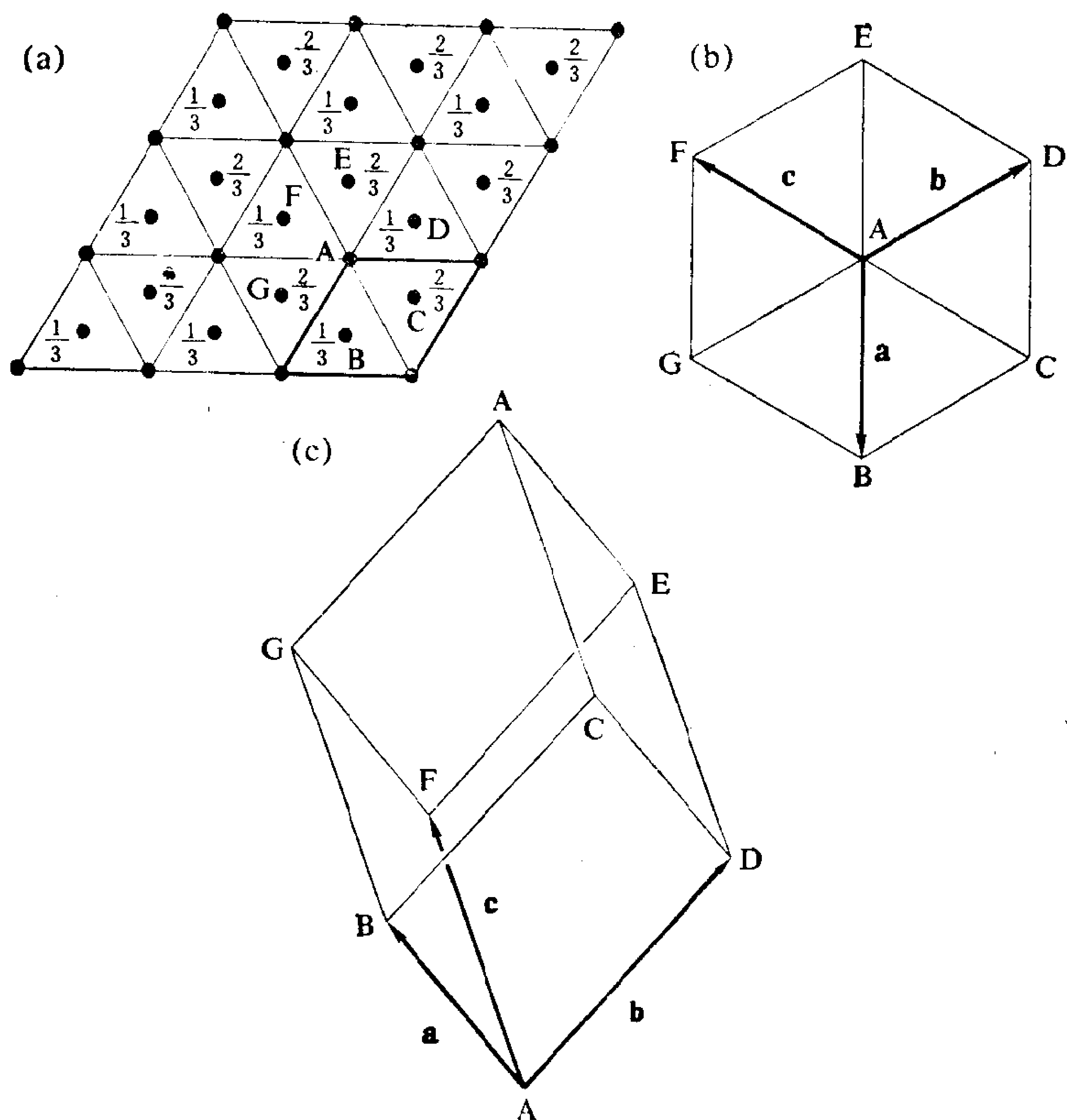


图2-8 从有心的三方点阵导出初基菱形单胞。

其中$3(C_3)$或$\bar{3}(S_6^5)$轴与a、b、c的交角相等．图2-8所示是这种单胞，以及如何从有心的三方点阵来构成这种菱形单胞的示意图．导出菱形晶系传统而简单的方法是：先从单一的$3(C_3)$或$\bar{3}(S_6^5)$轴取三方晶系，再结合考虑各个轴和轴间角的条件．如我们前面讨论过的，关于点阵的结果与六方晶系相同．然后，为了符合三方的条件，将一定的心加到此种点阵中去(即在单胞的一些特定位置上加上点)．这样做了，就可以象图2-8那样选取菱形单胞．在下一章中，我们将要完整地讨论各种晶系的有心化问题，所以，

我们将此处的问题留到3-3f节再做详细讨论。然而，需要指出，图2-8所示的菱形单胞是初基的，并且由于不具有6(C_6)或$\bar{6}$(S_3^5)对称性，所以它符合三方晶系的对称性，而不符合六方晶系的对称性。

2-4 总结

在附录2中，我们以适当的形式总结了七种晶系。根据对称性条件，我们对七种晶系确定了各个轴的长度和轴间角。下面，我们总结一下讨论的结果。

这里，我们必须再一次强调指出，不等号的意思是指对称条件不要求这里是等号。然而，正如前边所指出的，在实验误差范围内，某些轴和轴间角可能相等。在这种情况下，仔细地从实验上测定原子排列，可能弄清楚它的真实对称性。例如，一次孤立的单胞参量测定，**在实验精度范围内**可能发现$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$。然而，通过更全面的分析，各种原子在单胞中的排列有可能了解得比较清楚，从而使我们了解到它原来只有2次对称性（正交晶系）。用群论的词汇来说，这是一个被称为偶然简并的例子。

1(E)或$\bar{1}$(i)	三斜	$a \neq b \neq c$
		$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2(C_2)或$\bar{2}$(σ)	单斜	$a \neq b \neq c$
		$\alpha=\beta=90° \neq \gamma$
		（第一种定向）
		$\alpha=\gamma=90° \neq \beta$
		（第二种定向）
两个2或$\bar{2}$轴	正交	$a \neq b \neq c$
		$\alpha=\beta=\gamma=90°$
4(C_4)或$\bar{4}$(S_4^3)	四方	$a=b \neq c$

		$\alpha=\beta=\gamma=90°$
四个3或$\bar{3}$轴	立方	$a=b=c$
		$\alpha=\beta=\gamma=90°$
$6(C_6)$或$\bar{6}(S_3^5)$	六方	$a=b\neq c$
		$\alpha=\beta=90°;\gamma=120°$
$3(C_3)$或$\bar{3}(S_6^5)$	三方	与六方同
	（菱形）	$(a=b=c,\alpha=\beta=\gamma)$

问　题

1．(a)证明单胞体积为

$$abc(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$$

(b)证明：在给定点阵中，所有初基单胞的体积相等，与各个轴的选取方法无关。(c)证明：在γ_1和γ_2处两点之间的距离是

$$[(x_1-x_2)^2a^2+(y_1-y_2)^2b^2+(z_1-z_2)^2c^2+2(x_1-x_2)(y_1-y_2)ab\cos\gamma$$
$$+2(y_1-y_2)(z_1-z_2)bc\cos\alpha+2(z_1-z_2)(x_1-x_2)ca\cos\beta]^{1/2}.$$

2．假定有一个单一的$\bar{4}(s_4^3)$轴，利用附录1中的矩阵证明：$a=b\neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$。如果单胞有一个包含$2(C_2)$轴在内的镜面$m(\sigma)$，求各个轴和轴间角的关系。

3．证明：如果晶体中有一个以上的3次轴，则共有四个3次轴。

4．任意画一个物体，使它具有立方对称性，但没有$4(C_4)$轴。

5．利用立方晶系的i、$C_4\langle 001\rangle$、$C_3\langle 111\rangle$三个操作，证明立方晶系总共有48个操作。

第三章 14种布拉菲点阵

3-1 引 言

这一章的目的是说明整个空间只有14种不同的点阵，这些点阵被称为**14种空间点阵**，更经常称为**14种布拉菲点阵**.

从前一章，我们已经看到有七种晶系．读者可能已经想到，把七种晶系和初基点阵的概念结合起来，应该得到总共七种不同的布拉菲点阵，每一种晶系有一种点阵．不过三方晶系和六方晶系由此得到的点阵是等价的，所以，事实上按这种方式导出的点阵只有六种．这些点阵我们用P为标记，用以代表每一种晶系的**初基单胞**或**P单胞**.

依次取六种初基点阵的每一种，按一定的有心化条件将另一些阵点加进去，我们就得到其余八种布拉菲点阵．有心化以后，第一个问题是，新的排列是否还是点阵？第二个问题是，得到的点阵是不是新的点阵？由此得到的八种有心点阵，其中七种已有了名称(体心、全面心、单面心)和新的符号(I、F和A、B、C)．剩下来最后一种新点阵，是一种特殊的有心六方点阵，正如我们在3-3f节将要讨论的，重新选定合适的参考轴之后，可把它看成是初基菱形点阵.

我们将要看到，某一种晶系可能有全部四种空间点阵(P、I、F、C)，而有些晶系可能只有P点阵．很明显，由于在各种不同的心位置加上了阵点，所以，在每种晶系的I、F、C点阵中，都有一个其中包含不只一个阵点的单胞．这些包含不只一个阵点的单胞，就是2-2节讨论过的**复式初基单胞**．在讨论布拉菲点阵时，

采用按这种方式构成的复式初基单胞是很方便的，也是惯用的方法。在3-2节中，我们将对这些所谓**有心单胞**作详细的讨论。我们在选用这种惯用单胞时，对于给定的晶系，凡是属于这种晶系的空间点阵都选用相同的参考轴。这样，全部的惯用有心单胞就将严格地表现出和对应的初基单胞有完全相同的旋转对称性。然而，必须认识到，对于这些新的I、F、C点阵，其中任何一种总可以选取出只含有一个阵点的更小的单胞。这种I、F、C点阵中的初基单胞也是一种完全合理的单胞，因为它按照点阵矢量平移也将再现整个空间点阵。缺点是，这种单胞本身不能以简洁清晰的方式反映出此种晶系的全部对称性。所以，结晶学家通常不选用I、F、C点阵中的初基单胞。但在另一方面，固体科学家在电子能带理论和晶格振动问题中，或在某种计算问题中(例如，允许电子态或振动态数目的计算)，则经常选用这种初基单胞。这可能是因为初基单胞具有完全的点阵平移对称性，从而具有完全的哈密顿函数的平移对称性。在3-4节讨论了这些初基单胞之后，这些问题就更清楚了。

3-2　点阵的有心化

我们在3-1节已经指出，我们将选定的参考轴和晶系的旋转对称性联系起来，得到了六种点阵，根据定义，这六种点阵是初基点阵或P点阵。对于这些点阵，我们希望确定在点阵条件仍然满足的前提下，是否能把更多的点加到点阵上去。与此同时，加上这些点之后还必须保持晶系不变。如果我们想要构成一种新的空间点阵或布拉菲点阵，这就是必要的**两个条件**。例如，如果我们从简单立方初基点阵出发，并在满足点阵条件的前提下加上一些其它阵点，那么，我们还必须保证新点阵仍然有立方对称性。

在这一节中，我们要讨论的是一般情况下加上阵点的结果，而在下一节中，讨论的是每一种晶系加上阵点之后的具体结果。由于这些新的点加上之后必需满足点阵条件，所以，这些点一定加在P点阵的高对称位置上。这些位置是：每个单胞体心上的单一的点；单胞各个独立面中心上的点；单胞某一个面中心上的点（在后边将要看到，单胞两个独立面中心上的点是点阵条件所不允许的）；以及能给出菱形点阵的三方晶系中一些特殊中心位置（参看2-3f节）。下面，我们将分别讨论每一种形式的有心化。然后，在3-3节中我们将分别讨论每一种晶系，并确定此种晶系内究竟有哪几种形式的有心化能满足点阵条件并形成新的点阵。

3-2a 体心(I) 对于这种形式的有心化，附加点应该加在矢量$(\mathbf{a}/2+\mathbf{b}/2+\mathbf{c}/2)$的端点上。结果如图3-16所示，在单胞的体心上有一个点。这样得到的仍然是点阵，用符号I表示（取自德文Innenzentrierung）。需要指出，现在这种单胞（应以能形成点阵为条件）含有两个阵点，一个在单胞的原点(0, 0, 0)位置，一个在体心$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$位置。至于图中的其余阵点，则是属于近邻单胞的。或者换一种说法，即单胞八个顶角的每一个顶角位置有$\frac{1}{8}$个阵点和体心位置有一个阵点，当然，顶角上的阵点和体心上的阵点并没有本质上的不同。（我们记得，原点的选取是完全

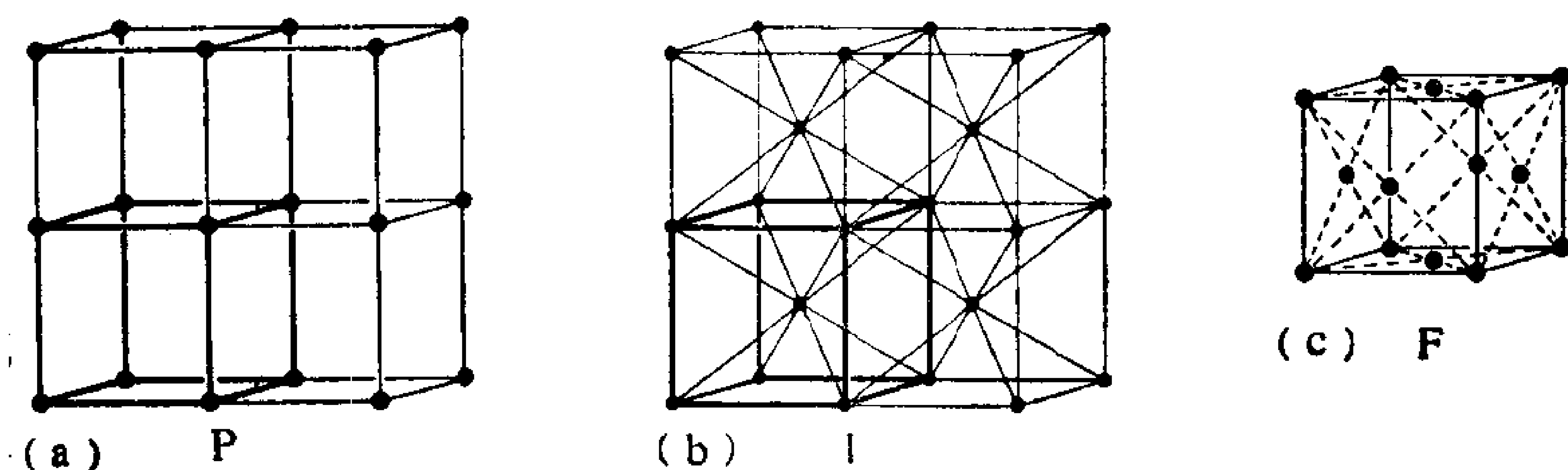


图3-1 两种形式的有心化：(a) 四个初基单胞（不一定为立方）。(b)体心的（共绘出四个单胞）。(c)全面心的（为了清晰只绘出一个单胞）。

任意的，所以，看清楚这个问题的一个好办法是将单胞原点从阵点挪开，这时就可以看到两个阵点全都在单胞之内。）

3-2b　面心(F)　对于这种形式有心化，是把三个新的点加进原来的初基单胞。它们被放在单胞每个面的中心位置上，或者说，是在矢量$(a/2+b/2)$、$(a/2+c/2)$、$(b/2+c/2)$的端点位置上。这样得到的点阵用符号F表示。图3-1c所示是含有四个阵点的惯用单胞，这四个阵点的位置是$(0,\ 0,\ 0)$、$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$、$\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$、$\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$。或者换一种说法：这种单胞在八个顶角的每一个顶角上有$\frac{1}{8}$个阵点，在六个面的每一个面上有$\frac{1}{2}$个阵点。

3-2c　单面心(底心)　在这种有心化中，不是三个面都有心，而是只有一个面有心。如果心在ab面上(位于$a/2+b/2$)，得到的点阵用符号C表示。仿此，如果心在bc面上，则用符号A表示；如果心在ac面上，则用符号B表示。对于每一种情况，每个单胞都有两个阵点。这些点阵是

A面心　$(0,\ 0,\ 0)$和$\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$

B面心　$(0,\ 0,\ 0)$和$\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$

C面心　$(0,\ 0,\ 0)$和$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$

B面心和C面心的例子将在后边图3-4中给出。

3-2d　双面心　图3-2表明两个独立面的有心化决不可能形成点阵，因为不管如何选取平移矢量，所有各点的环境并不是相同的(例如用虚线标出的两点)。

3-2e　特殊心R　在上一章中我们已经指出，可以用一种很

特殊的方式将三方单胞有心化，从而得到菱形单胞．如2-3f节所述，在$\pm\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$和$\pm\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$点上有两种可能的菱形有心化位置．由此得到的点阵用$R$表示．应当指出，关于菱形点阵，存在着很多混乱，读者最好再参阅一下3-3f节．造成这种

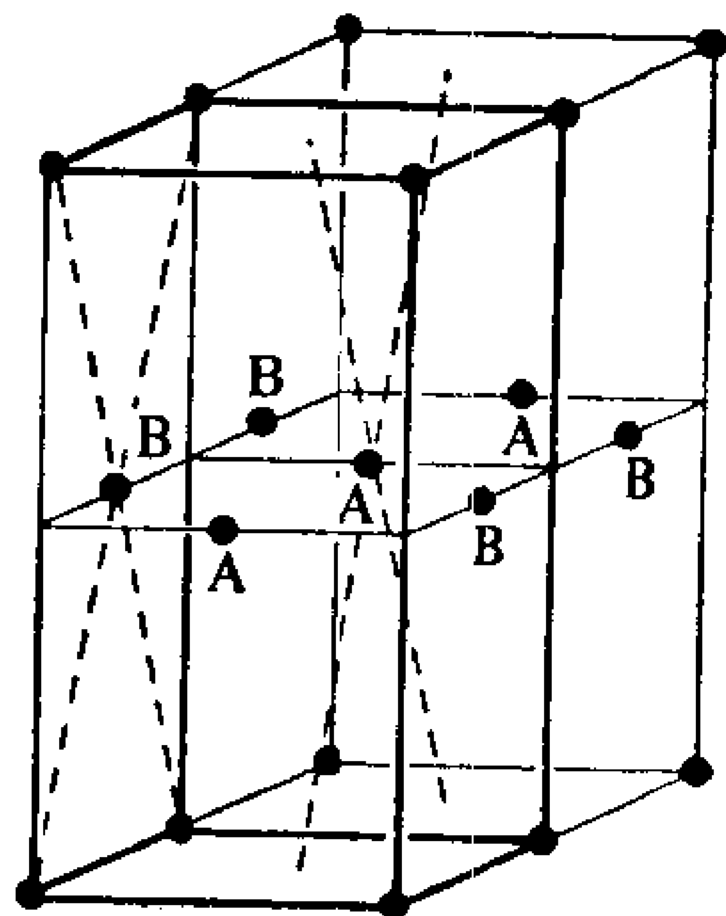


图3-2　一种不可能的点阵有心化方式。

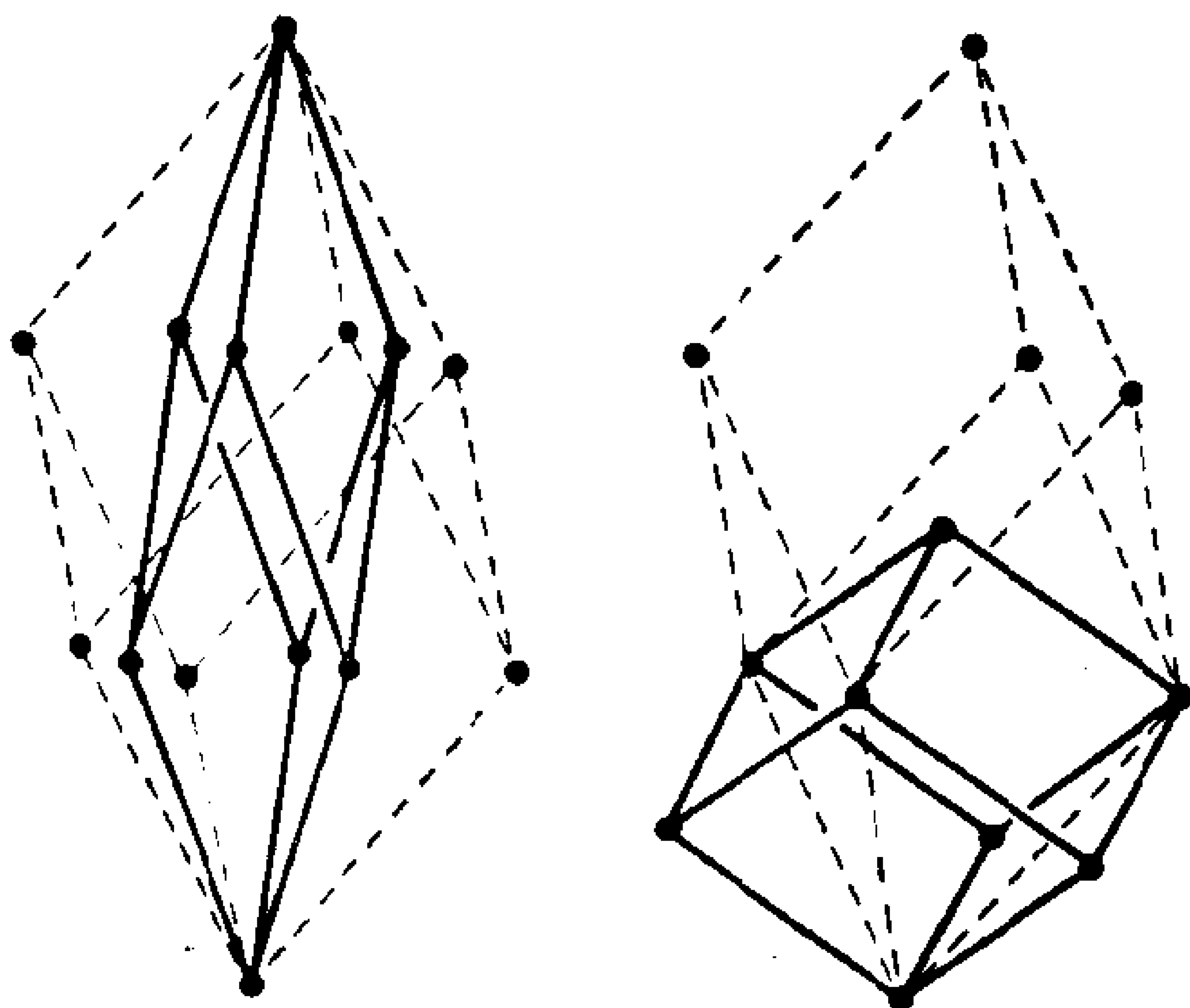


图3-3　面心和体心中的菱形单胞。

混乱的部分原因是，由于菱形点阵既可以取菱形轴，从而得到含有一个阵点的菱形单胞，也可以取六角轴，结果看起来是六方单胞，但每个单胞却含有三个阵点．

似乎还可能有体心的菱形点阵和面心的菱形点阵．但是，这两种点阵并不是新点阵，因为它们可以变换成每个单胞只有一个阵点而具有另一种轴间角的R点阵。这种变换的例子如图3-3所示。

3-3　14种布拉菲点阵

为了讨论14种布拉菲点阵，我们将依次考虑七种晶系，并阐明每一种晶系中究竟能形成什么样的独立的空间点阵。与上一章一样，我们将从最低对称性的三斜晶系开始，逐步向高对称性的

晶系引伸。不过，和前面一样，我们也把三方和六方晶系留到最后讨论。图3-4示出14种布拉菲点阵。

3-3a 三斜晶系 在这种晶系中，既对平移矢量大小即单胞轴长没有限制，也对单胞轴取向即轴间角没有限制。因此，我们总可以取一个三斜点阵使之有心化，而由此确实可以形成一个仍然满足三斜晶系条件的点阵。然而，这个点阵没有新的内容。由于单胞棱长和轴间角的完全任意性，我们总可以另行选出一个更小的初基单胞。因此，三斜晶系只有一种布拉菲点阵，即初基点阵或P点阵。

3-3b 单斜晶系 图3-5所示是单斜单胞有心化的几种情况。在这一小节中，我们采用“第一种定向”，把唯一的2次轴取作**c**轴。从图3-5*b*可以看到，如果我们试图使C面（**ab**平面）有心化，则不能得到新的点阵。这种点阵仍然可以变换为P点阵，只是有不同的**a**和γ，但它仍然满足基本的单斜条件，**c**垂直于**a**、**b**，$\gamma \neq 90°$，以及所有各轴的长度不相等。因此，我们说单斜晶系的$P=C$。然而，如图3-5c所示，如果使B面有心化，则得到一个新的点阵。这是因为，既要满足基本的单斜条件，又要把它表示成单斜P点阵，这是不可能的。如图3-5c中虚线画的单胞所示，如果着眼于此种P单胞，那么2次对称性就看不出来了。当然，我们知道这种点阵仍然有一个2次轴。在图3-5c中实线所画出的复式初基单胞就显示出了这种2次轴，而这是惯用单胞。按这种方式有心化的点阵称为B点阵，在画有14种布拉菲点阵的图3-4中，也画出了这种点阵。用同样方法，可使**bc**面有心化，于是得到A点阵。但是，如果我们所讨论的晶体是以前没有描述过的，那么，通常总是选取适当的参考轴，使能绘出B点阵而不是与其等价的A点阵（$B=A$），尽管这并不是严格的规定。读者还可以证明，只要适当选取**a**、**b**轴，单斜的F点阵和I点阵也可以

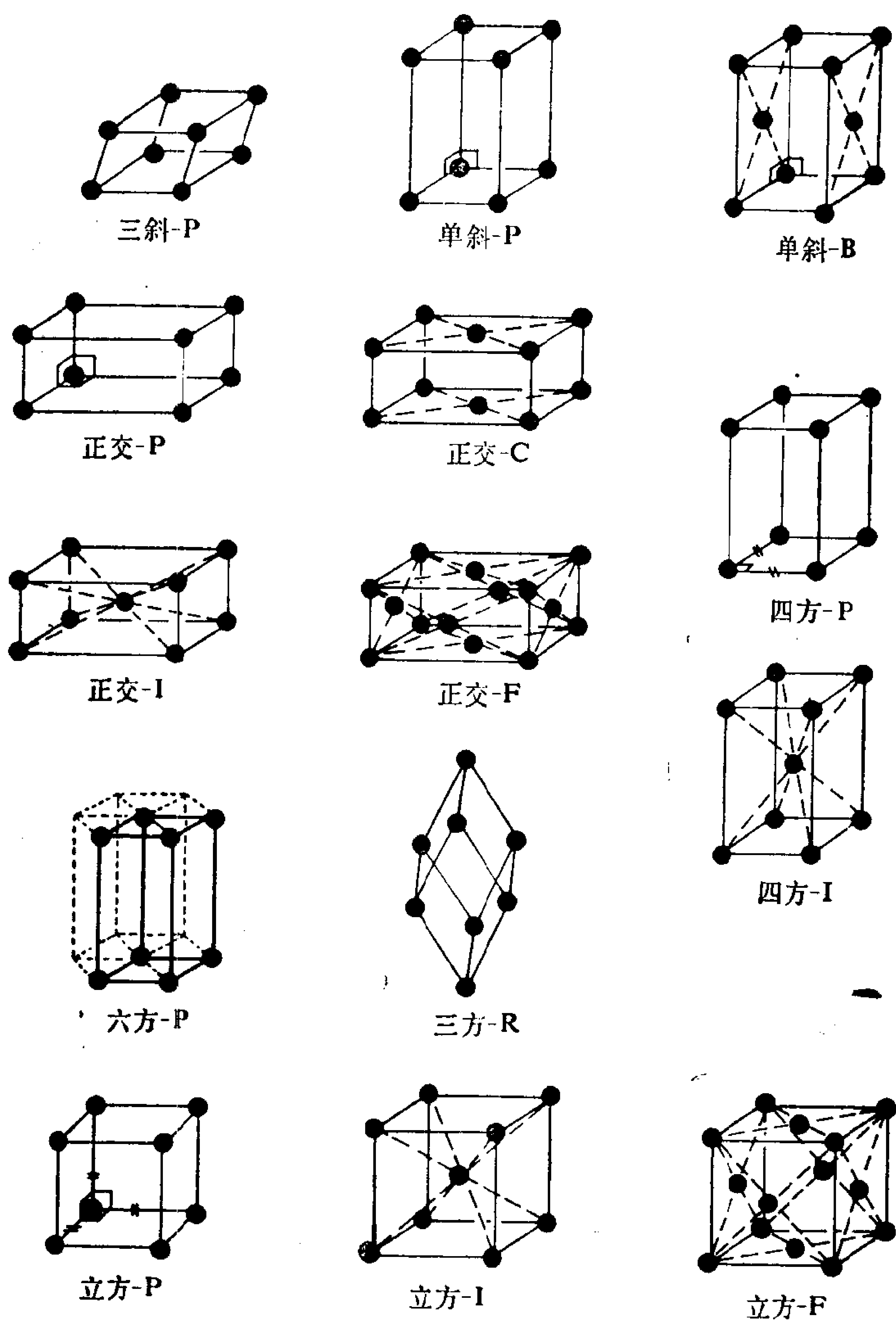


图3-4 14种布拉菲点阵的惯用单胞.(六方单胞用粗黑线画出，虚线的六棱柱形只是为了有助于说明单胞的各轴间角关系而画出.)

用B点阵代表(即$B=F=I=A$)．习惯上我们总是优先选用B点阵而不是其它点阵，但并不是严格如此．于是，只有两种独立的

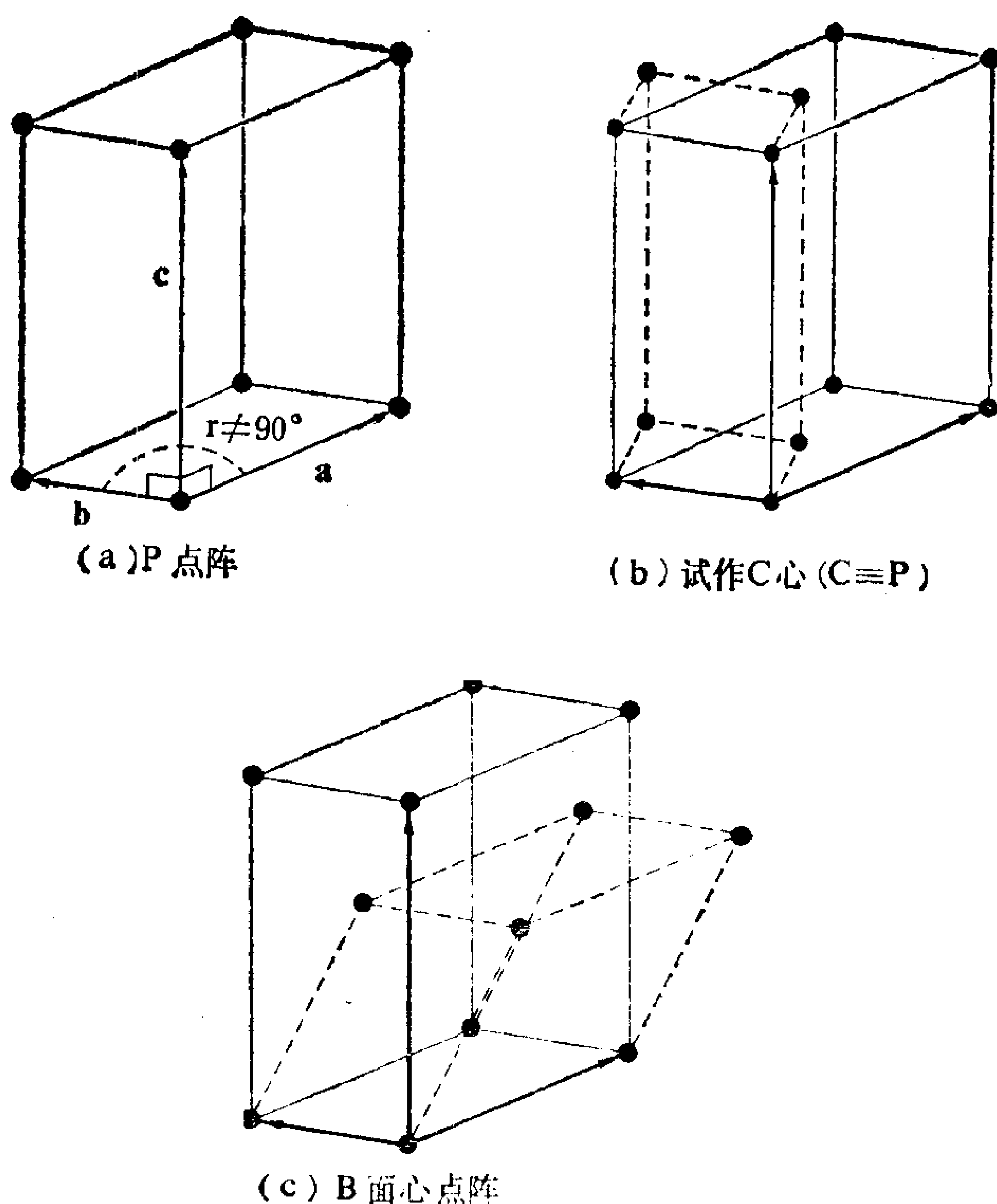


图3-5 单斜点阵有心化的几种情况。

单斜点阵P和B(见图3-4)。

结晶学家惯于采用的"第二种定向"，是取唯一的 2 次轴为 b 轴。对于这种情况，除了有关的轴发生互换以外，上述讨论仍然适用。于是，在这种定向中，P点阵和C点阵是仅有的两种独立的单斜布拉菲点阵，而$C=F=I=A$，此处通常是选取C点阵。

3-3C 正交晶系 我们可以把初基的正交点阵考虑成是初基的单斜点阵加上限制条件而得到的，这个限制条件就是第三个角也必须是90°。于是，单胞的全部平移矢量都互成90°，只是长度不同。正如单斜晶系那样，单面心正交点阵也是一种新点阵，因

为它不能在描述为P点阵的同时却仍然反映正交对称性。然而，在正交晶系中，任何一个面都可以有心化。如果我们想按照图3-5b中对单斜C心单胞作过的那样，由此选出一个初基单胞，那么，一定会发现这样得到的各个轴就不是正交的了。因此，我们还有一个新的C心点阵。实际上，通过各个正交轴的互换它也可以被描述为A点阵或B点阵。同样，在这种晶系中，全面心F点阵和体心I点阵也都是不同于P点阵和C点阵的点阵。因此，正交晶系共有四种独立的布拉菲点阵P、I、F、C。在图3-4中有这四种布拉菲点阵的图示。(我们再次指出，C、A、B三种单面心形成相同的点阵，但各个轴要重新规定。)

3-3d 四方晶系 根据3-2d节的讨论我们已经知道，如果使A面和B面这两个面有心化，那么得到的就不是点阵，并且，如果这两个面中只有一个面有心化，则又不能满足4次对称性的四方条件。所以，单面心中需要考虑的就只有C面心一种。将这个面有心化，我们得到一个点阵，但是，正如图3-6a所示，如果我们绕c轴旋转45°来看，这个点阵就与P点阵相同了。因此，在四方晶系中$P=C$。而由于初基单胞是这两种单胞中较小的(前者每单胞有一个阵点而后者有两个)，所以，我们通常选取的是P单胞。

现在，我们来考虑加上体心的结果。和正交点阵一样，四方点阵加上体心仍然是一个点阵。每一个点的环境都是相同的，都在同样距离和同样方向上有八个最近邻点。并且，4次对称性也保持不变。所以，四方晶系中的I点阵是一个新点阵。

四方晶系中的面心点阵也给出一个点阵。然而，正如把新的四方轴转45°变成旧的四方轴就可以将C点阵变换为P点阵一样，F点阵也可以变换为I点阵。这种情况如图3-6b所示。因此，在四方晶系中$F=I$，并且由于I单胞比F单胞小，所以我们通常选用的是I单胞。

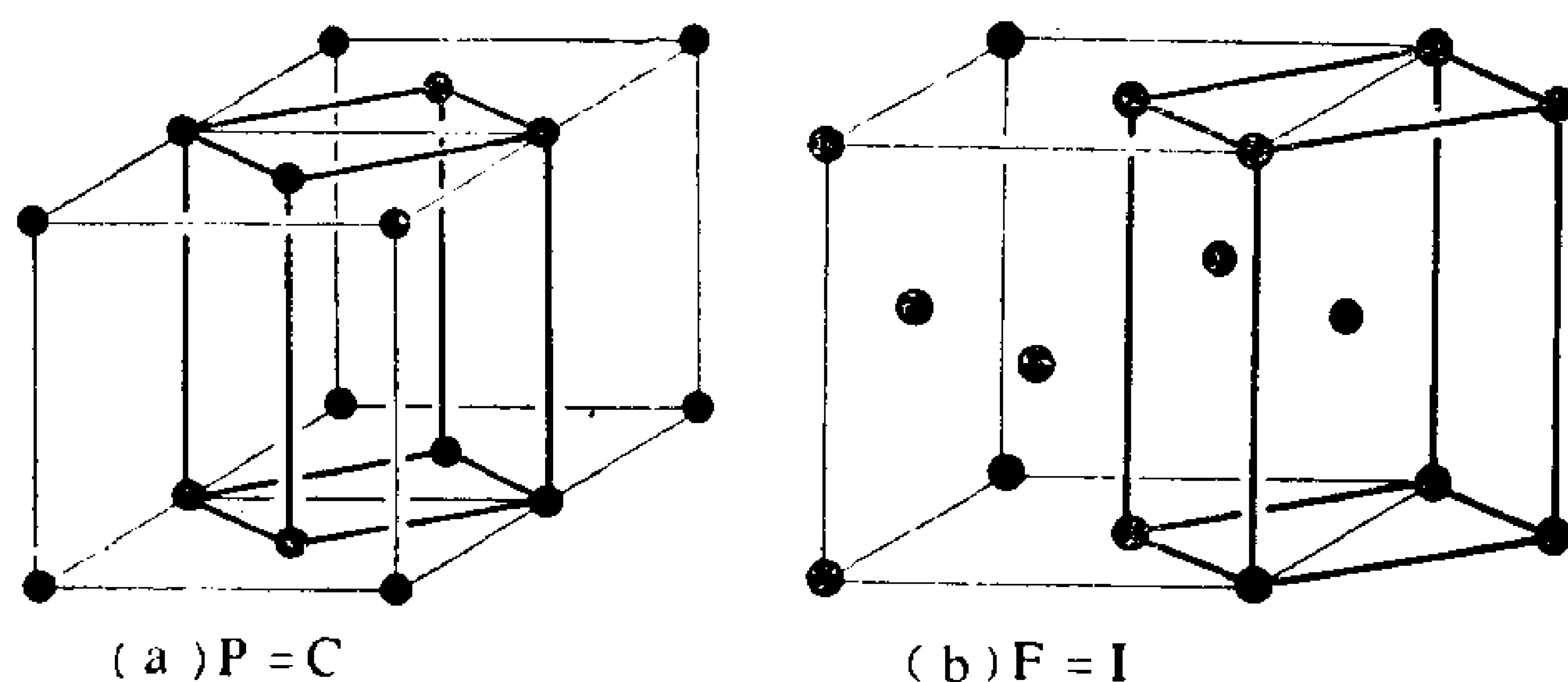


图3-6　四方点阵有心化的几种情况.

至此我们看到，四方晶系只有两种不同的布拉菲点阵，即P点阵和I点阵(并有$C=P$，$F=I$).

3-3e　立方晶系　图3-1b已经清楚地绘出了把阵点加到初基立方点阵中体心位置所得到的结果. 显然，这形成了一种新的点阵. 在这种点阵中，每个阵点的周围都有八个最近邻的其它阵点，并且，不论选哪一个阵点作为观察点，周围的八个阵点的相对位置分布都是相同的. 此外，由于四个3次轴仍然存在，所以这种晶系仍然是立方晶系. 因此，立方晶系可以有一个I点阵，我们有时把它表为bcc(体心立方). 图3-1c所示是将附加点加到初基立方单胞面心上所得到的结果. 仔细看一看就会发现，这又形成一种点阵. 此处，每一个阵点的周围都有十二个最近邻的阵点. 并且又一次清楚地看到四个3次轴仍然存在. 这种F点阵有时被表为fcc(面心立方).除这些以外,立方晶系显然不可能有单面心点阵，因为只在一个面上有心就必然破坏四个3次轴的对称性. 于是，我们得出结论：立方晶系共有三种布拉菲点阵P、I、F. 这些也都表示在图3-4中.

3-3f　六方晶系、三方晶系(以及菱形晶系)　我们在2-3f节已经看到，在讨论这两种晶系时，出现了一些复杂而又混乱的问题. 在这一节中，我们将要详细地讨论三方点阵和六方点阵的有

心化问题。

在图3-7a中，我们画出了四个具有六角轴的初基单胞，其中一个用粗线画出。现在，让我们按照其它晶系有心化同样的方式，试着在这个点阵上加心。图3-7b所示是这一组四个初基单胞有心化的几种方式。首先，我们考虑将圆点加到每个初基单胞的底心上[在($a/2+b/2$)位置]。显然，这没有形成六方或三方点阵，因为加心后不再有6、$\bar{6}$、3、$\bar{3}$对称性。实际上，它变为正交晶系，如图中虚线所示。另一方面，我们也能想到，如果将圆点加到体心位置[在($a/2+b/2+c/2$)]，也不能形成六方或三方点阵。现在，我们再考虑面心。在图3-7b中，我们用“×”表示侧面心。考查一下这些点的环境，又表明不能形成六方和三方点阵。图3-7c所示是图3-7a一样的四个初基单胞，不过加心的位置在$\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ 0\right)$和$\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ 0\right)$。这时，形成了保持原有对称元素不变的点阵。然而，这种点阵实际上还是初基点阵，如图3-7c中虚线所示，只是其中的六方初基单胞与原来的单胞相比，有不同的取向和不同的轴长而已。

另一方面，在初基单胞中$\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{2}{3}\right)$和$\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\right)$两个位置，即$\pm\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{2}{3}\right)$位置上加心，我们得到图3-7d所示的新点阵，图中各个点沿c轴的高度注明在图侧。很容易看出，每个点的周围环境都是等同的，因而也形成点阵。然而，需要指出，这种点阵不再有6或$\bar{6}$对称性，但有$\bar{3}$对称性。正如第二章所指出，我们现在就可确定一种新的单胞，这就是菱形单胞。如图3-7e和图2-8所示，这种菱形单胞的棱边就是新点阵的基本平移矢量。从图上可以明显地看出，这种菱形单胞也是初基单胞。(这样得到的菱形单胞是相对于六角轴的正定向。关于正定

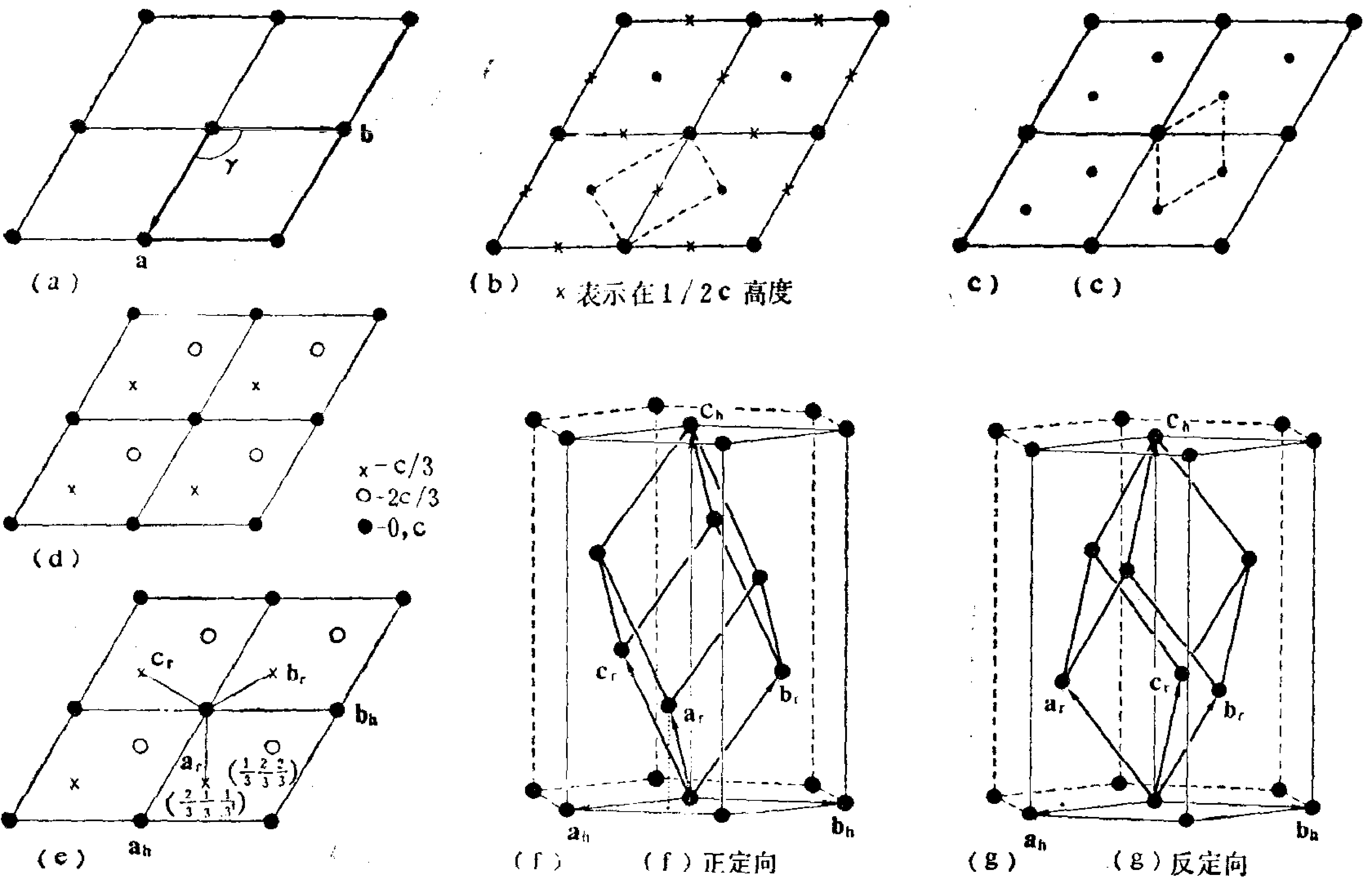


图3-7 六方、三方和菱形点阵的各种情况。

向和反定向的含意将在稍后说明。)于是我们看到，用这种特殊方式把图3-7a表示的单胞有心化就可以形成新的点阵，即菱形点阵。我们也看到，这种布拉菲点阵总可以用图3-7a所示的六角轴为参考轴来选定单胞，这时，每个单胞就有三个阵点。因此，这种菱形R点阵的单胞有两种选取方法。我们可以选初基单胞，此时有 $a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma$，而3次轴与三个参考轴夹角相等，或者也可以取3次轴作为主轴c。这后一种选法，习惯上称为具有**六角参考轴**的菱形单胞，此时有$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$。**不论是用六角参考轴还是用菱形参考轴**，菱形点阵的符号都是**R**。我们在下一章中还将看到，在两套参考轴下，熊夫利斯符号也是没有区别的。

造成混乱的最后一点在于：我们把三方单胞有心化之后得到的是菱形单胞，然后，尽管从具有6和$\bar{6}$对称性的真实六方单胞不可能导出菱形单胞，但我们却按习惯用所谓“六角参考轴”来描述这种菱形单胞，这就造成了混乱。因此，严格来讲，我们应当说“三角”而不说“六角”。然而，“六角”一词是通用的，现在要改动它甚至会引起更大的混乱。继续使用这一词汇的原因还在于就图3-7a的初基点阵而论，六角和三角并无区别(见2-3f节)，只有当我们考虑单胞的有心化时，才有了一些区别。虽然初基的菱形单胞有其只含一个阵点的优点，但采用六角参考轴来考查单胞常常更为简单。这是因为用六角坐标讨论问题比用菱形坐标容易得多，特别是当我们试图考察晶体结构时更是如此。

需要指出的是，相对于一套六角轴，菱形轴可以按两种方式取向。代替$\pm\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\right)$点的有心化，我们还可以选$\pm\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{1}{3}\right)$点的有心化。这样构成的菱面体相对于前一种转过了

180°。这两种定向中的第一种称为**正定向**，第二种称为**反定向**。图3-7f和图3-7g所示是相对于一套固定的六角坐标轴绘出的这两种定向的图示。一般说来，为了避免混乱，最好尽可能用正定向，这正是我们在这里要采取的用法。

为了方便，将菱形坐标系和六角坐标系之间的关系写出来是很有用的。在图3-7e和图3-7f中给出了这些轴，其中带脚标r的是菱形轴，带脚标h的是六角轴．为了从六角轴变换到菱形轴，我们有

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_r \\ \mathbf{b}_r \\ \mathbf{c}_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_h \\ \mathbf{b}_h \\ \mathbf{c}_h \end{pmatrix} \tag{3-1a}$$

由此可以得到

$$\mathbf{a}_r = \left(\frac{2}{3}\right)\mathbf{a}_h + \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{b}_h + \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{c}_h. \tag{3-1b}$$

如果我们作$\mathbf{a}_r$和它自身的标积，就得到

$$\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{a}_r = a_r^2 = \left(\frac{4}{9}\right) a_h^2 + \left(\frac{1}{9}\right) b_h^2 + \left(\frac{1}{9}\right) c_h^2 + \left(\frac{4}{9}\right) a_h b_h \times \cos 120°, \tag{3-1c}$$

化简得

$$a_r = \left(\frac{1}{3}\right)(3a_h^2 - c_h^2)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{a_h}{3}\right)\left(3 + \frac{c_h^2}{a_h^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{3-1d}$$

用同样方法可以求出菱形坐标的夹角．我们作$\mathbf{a}_r$和$\mathbf{b}_r$的标积，得

$$\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{b}_r = \left[\left(\frac{2}{3}\right)\mathbf{a}_h + \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{b}_h + \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{c}_h\right] \cdot \left[-\left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{a}_h + \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{b}_h + \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{c}_h\right] = -\left(\frac{2}{9}\right) a_h^2 + \left(\frac{1}{9}\right) b_h^2$$

$$+\left(\frac{1}{9}\right)c_h{}^2+\left(\frac{1}{9}\right)a_hb_h\cos120°. \tag{3-2a}$$

而
$$\mathbf{a}_r\cdot\mathbf{b}_r=\mathbf{a}_r^2\cos\gamma_r, \tag{3-2b}$$

因此，我们可以得出

$$\cos\alpha_r=\cos\beta_r=\cos\gamma_r$$
$$=[(1/3)(c_h/a_h)^2-(1/2)]/[(1/3)(c_h/a_h)^2+1]. \tag{3-2c}$$

如果要从菱形参考轴变到六角参考轴，就有

$$\begin{pmatrix}\mathbf{a}_h\\\mathbf{b}_h\\\mathbf{c}_h\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&-1&0\\0&1&-1\\1&1&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\mathbf{a}_r\\\mathbf{b}_r\\\mathbf{c}_r\end{pmatrix}. \tag{3-3a}$$

这个变换矩阵是前一个变换矩阵之逆，由此得到

$$c_h/a_h=3[1-(4/3)\sin^2(\alpha_r/2)]^{1/2}/[2\sin(\alpha/2)], \tag{3-3b}$$

$$a_h=2a_r\sin(\alpha_r/2). \tag{3-3c}$$

需要指出的是，如果我们要将坐标从一种 定向 变换 到另 一种定向，那么变换矩阵就是上述两个矩阵的转置逆矩阵．就是说，如果将单胞轴从第一种定向变换到第二种定向的矩阵是A，将坐标从第一种定向变换到第二种定向的矩阵是B，则有$B=(\tilde{A}^{-1})$.

这可以十分简单地证明如下．假定矩阵B将坐标(x_0, y_0, z_0)变换到(x_n, y_n, z_n)，矩阵A将单胞轴$\mathbf{a}_0$，$\mathbf{b}_0$，$\mathbf{c}_0$变换到$\mathbf{a}_n$，$\mathbf{b}_h$，$\mathbf{c}_n$，即

$$\begin{pmatrix}a_n\\b_n\\c_n\end{pmatrix}=A\begin{pmatrix}a_0\\b_0\\c_0\end{pmatrix}和\begin{pmatrix}x_n\\y_n\\z_n\end{pmatrix}=B\begin{pmatrix}x_0\\y_0\\z_0\end{pmatrix}. \tag{3-4}$$

现在，在单胞轴变换(被动操作)之下，矢量$x_0\mathbf{a}_0+y_0\mathbf{b}_0+z_0\mathbf{c}_0$应该是不变的，于是有

$$x_n\mathbf{a}_n + y_n\mathbf{b}_n + z_n\mathbf{c}_n = x_0\mathbf{a}_0 + y_0\mathbf{b}_0 + z_0\mathbf{c}_0, \tag{3-5}$$

即

$$(a_n b_n c_n)\begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix} = (a_0 b_0 c_0)\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = (a_0 b_0 c_0) B^{-1}\begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix}. \tag{3-6}$$

因此，$(a_n b_n c_n) = (a_0 b_0 c_0) B^{-1}$.　　(3-7)

现在，为了变成如方程(3-4)的列矢，我们应把上式写成

$$\begin{pmatrix} a_n \\ b_n \\ c_n \end{pmatrix} = (\tilde{B}^{-1})\begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix}. \tag{3-8}$$

这种矩阵$\tilde{B}^{-1}$很明显与方程3-4中的矩阵A相同。

在此种情况下，为了将六角坐标变换成菱形坐标，我们用

$$\begin{pmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{pmatrix}, \tag{3-9a}$$

而对于反方向的逆变换，则为

$$\begin{pmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & -\frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{pmatrix} \tag{3-9b}$$

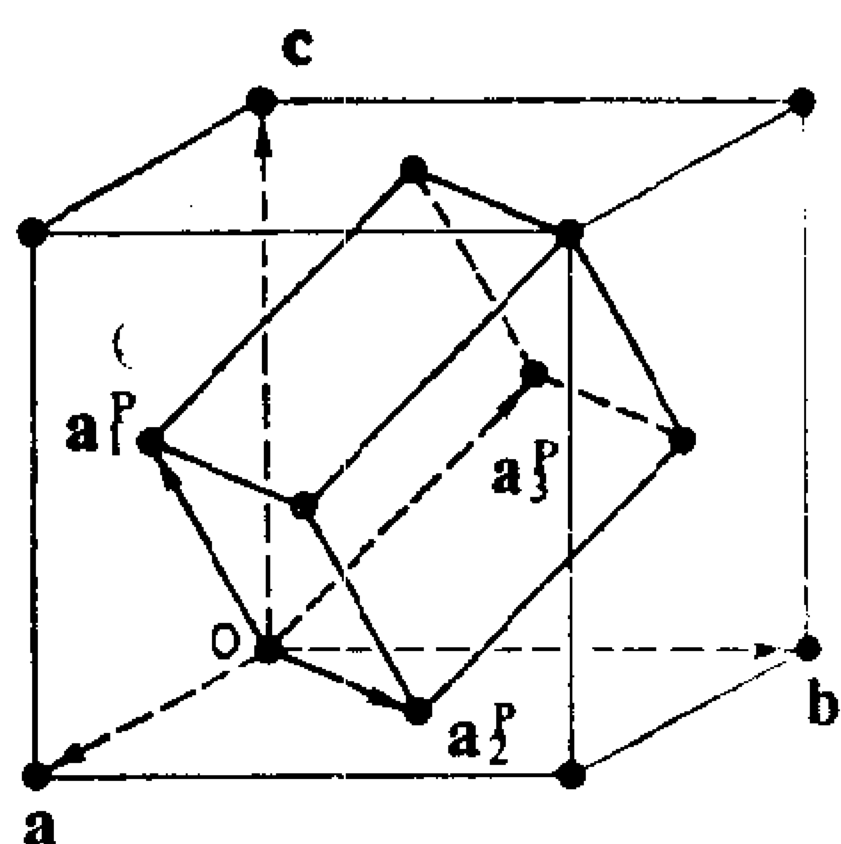
3-4　14种布拉菲点阵的初基单胞

图3-4所示是各种惯用单胞，其中每一种I、F、C布拉菲点阵所具有的阵点分别为2、4、2个。如3-1节所述，在这些点阵的每一种当中，都可以选出更小的单胞，其体积分别是原来单胞的

$\frac{1}{2}$、$\frac{1}{4}$、$\frac{1}{2}$，从而，每一个这种新单胞都正好含有一个阵点．因此，对于一种有心单胞，总能从其中选出初基单胞．不过，正如我们将要看到的，这些初基单胞本身(当从点阵单独分出来时)是不能表现出它所属晶系全部对称性的．然而，它们确实也是单胞，因为按照它们的平移矢量作平行于其自身的平移，就会填满整个空间而得到原来的点阵．举一些例子就能清楚地说明这一点．

图3-8a所示是由F点阵中取出的初基单胞．可以看出，这种单胞只含有一个阵点．图中也给出了这种F点阵中初基单胞的基本平移矢量，它们是用布拉菲点阵的平移矢量表示的．在图3-8b和图3-8c中，我们还给出了I和C两种布拉菲点阵中的初基单胞，以及它们的基本平移矢量．

从面心立方布拉菲点阵取出的初基单胞，我们不再能找到四个3次轴，因此，这种孤立的初基单胞没有立方对称性．然而，对称性并不是单胞的必要条件．它的充分必要条件是通过重复平移能得到点阵．但是，直观上看，如果我们讨论的是能反映点阵全部对称性的单胞，那么由此去想象晶体的结构就比较容易些．因此，我们可以理解为什么布拉菲点阵的惯用单胞是常用的单胞．14种布拉菲点阵的惯用单胞明晰地反映出各种晶系的全部旋转对称性，而F、I、C布拉菲点阵的初基单胞则不能．值得再次指出的是，固体理物学家和固体化学家常愿意使用初基单胞，虽然这意味着所要处理的是对称性比较低的单胞．原因在于：每一个初基单胞只有一个阵点，因此，**它是描述哈密顿函数全部平移不变性的最小单胞**．例如，在简正振动模或能带理论电子态等计算问题中，采用初基单胞总能得到正确的状态数．对于这些问题，也可以使用通常的布拉菲单胞计算，但必须经常注意有心化

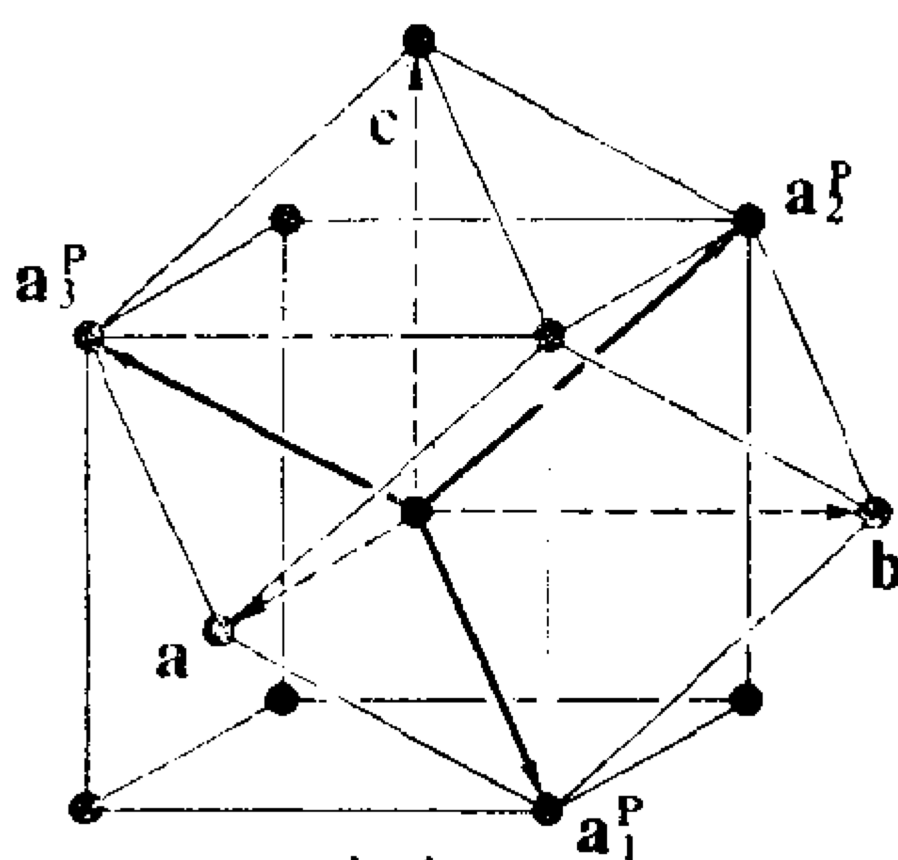


(a)　F 点阵

$a_1^P=(a+c)/2$

$a_2^P=(a+b)/2$

$a_3^P=(b+c)/2$

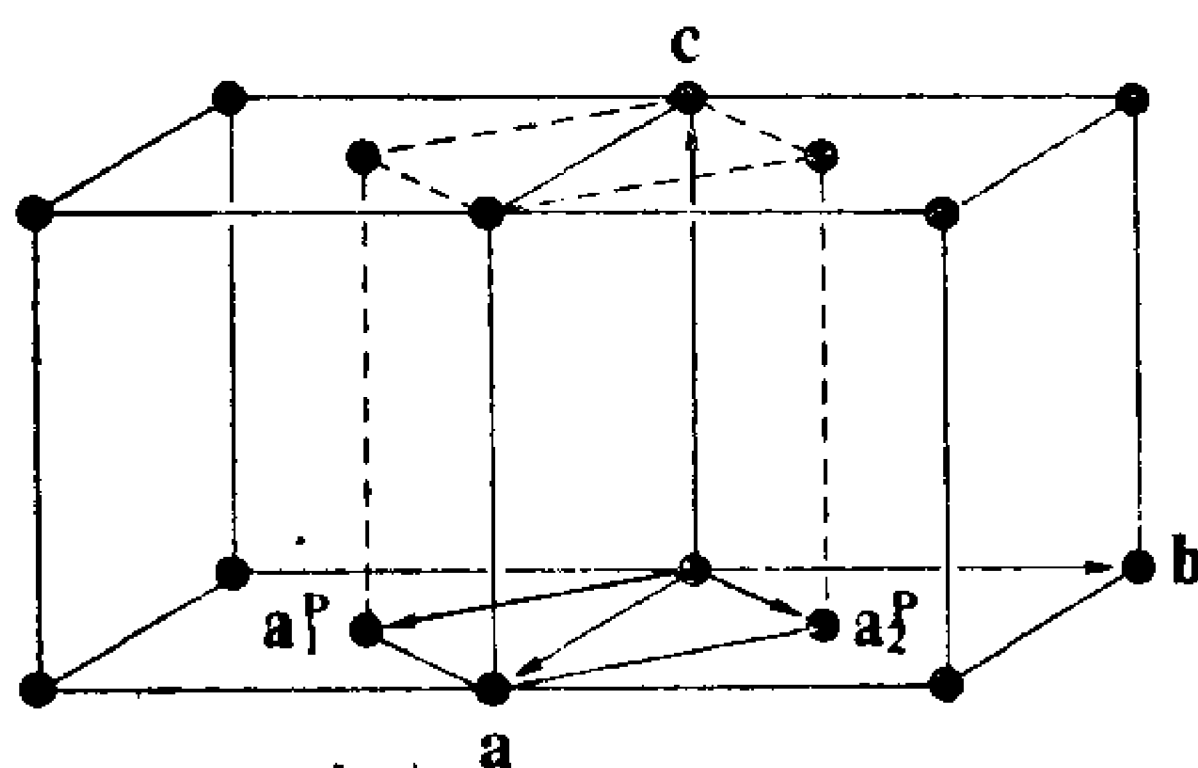


(b)　I 点阵

$a_1^P=(a+b-c)/2$

$a_2^P=(-a+b+c)/2$

$a_3^P=(a-b+c)/2$



(c)　C 点阵

$a_1^P=(a-b)/2$

$a_2^P=(a+b)/2$

$a_3^P=c$

图3-8　*F*、*I*、*C*点阵中惯用的初基单胞.

的影响，并用每单胞的阵点数去除得到的模数或状态数。图 3-8 所示是惯用的面心立方点阵和体心立方点阵中的初基单胞，它们依次是菱形角$\alpha=60°$和$109°28'$的菱形单胞。

我们记得，图 2-2 中曾经指出，初基单胞的选取方法不是唯一的。但是，图 3-8 所示的初基单胞则是大多数固体科学家惯用的初基单胞。

3-5 维格纳-赛兹单胞(及其它单胞)

借此机会我们要强调指出，图 3-4 所示14种布拉菲点阵的惯用单胞，或者图 3-8 所示与其对应的各种初基单胞，并不是关于单胞的全部结论.

有时，为了强调晶体结构的某些特殊方面，我们就选取某些特殊的单胞. 例如，在某一温度可能有某种结构变化(相变)，晶体从很简单的高温结构变成复杂得多的低温结构. 这时，在简单结构中选取的单胞可能是比较复杂的(含有许多在不同位置上的阵点)，但这样选取的单胞可以说明低温结构是如何按自然形态从高温结构转变来的. 为此，高温结构中轴的取向要使在相变温度上下有相同的轴向. 显然,这种选取法将有利于相变的直观化，尽管这可能会选出某种在高温结构中不是常用的单胞.

除了这种在特殊情况下选取的单胞之外，还有另外一种更常用的初基单胞，特别是在电子能带理论中常用. 这种单胞称为**维格纳-赛兹单胞**(有时称为**近域单胞**或**对称单胞**).这种单胞是如下求得的：从任何一个作为单胞原点的阵点出发，向所有的近邻阵点作矢量，再通过矢量的中点作垂直平面，那么，这些平面在原点周围所围成的最小体积就是维格纳-赛兹单胞.

图 3-9 所示是在体心立方点阵中找到维格纳-赛兹单胞的步骤. 值得指出的是，维格纳-赛兹单胞正好含有一个阵点，并且和图 3-4 中14种布拉菲点阵的惯用单胞一样，具有晶系的全部旋转

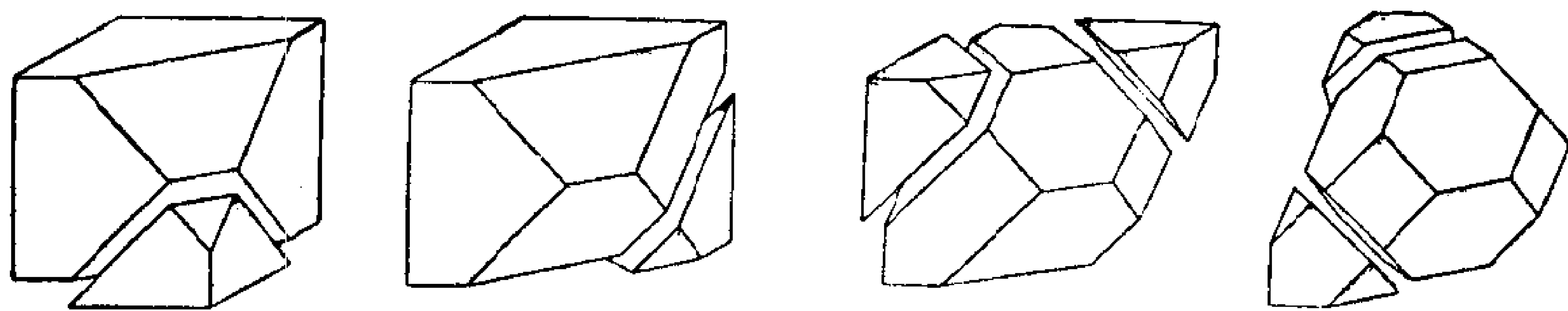


图3-9 在体心立方点阵中求得维格纳-赛兹单胞的步骤.

对称性。当然，维格纳-赛兹单胞并不是一个平行六面体，但尽管如此，它也是一种完全合理的单胞。图3-10a和图3-10b所示是体心立方点阵和面心立方点阵中的维格纳-赛兹单胞，这里，明显可以看出它们具有全部立方对称性。图3-10c 所示是体心四方布拉菲点阵中的维格纳-赛兹单胞。当$c<a$时，特别容易表现出与体心立方维格纳-赛兹单胞之间的相似性。图3-10d所示是体心立方点阵中维格纳-赛兹单胞的堆积方式，完整的点阵就是由这

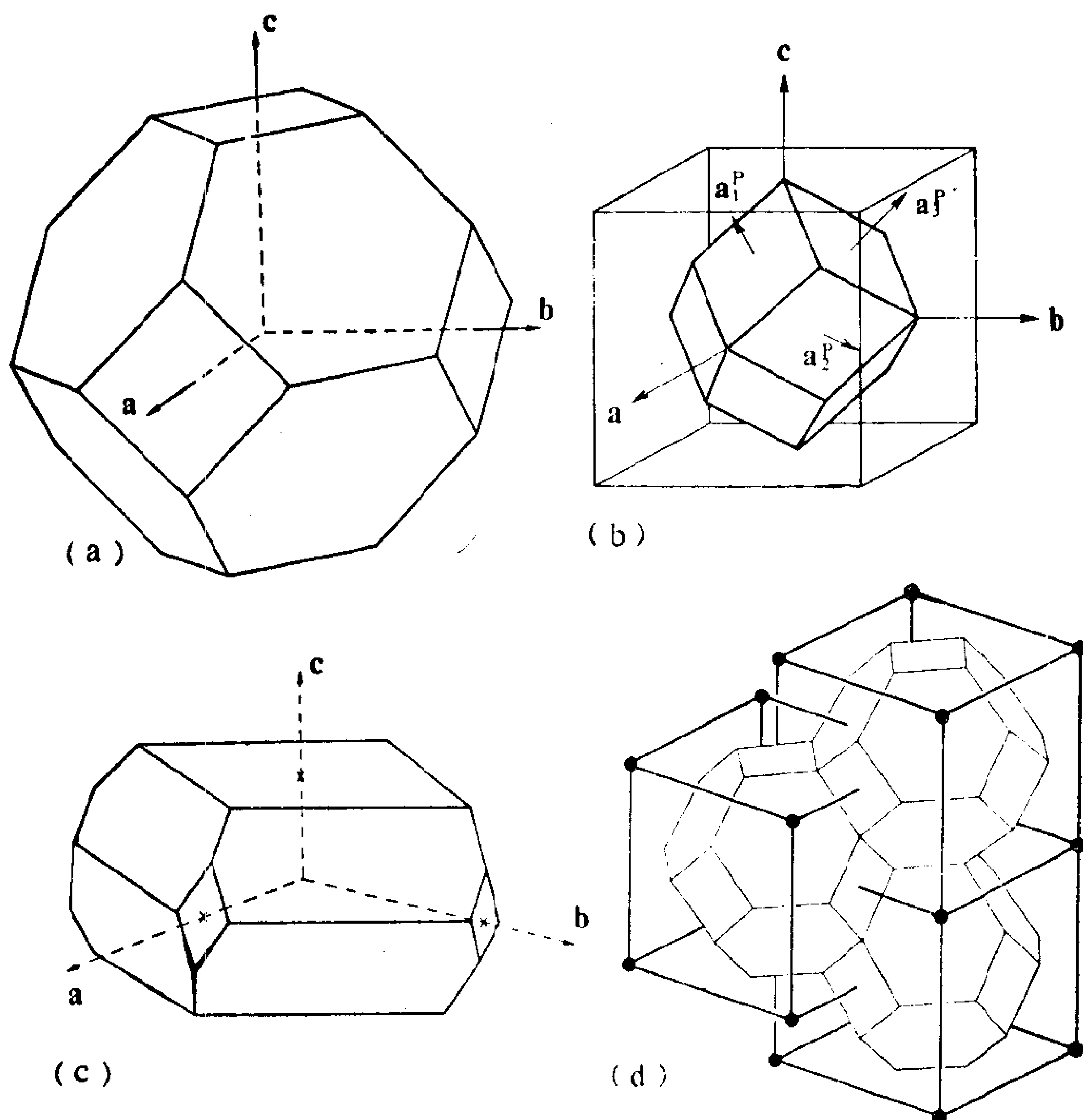


图3-10 (a)、(b)、(c)依次为体心立方、面心立方、体心四方($c<a$)点阵中的维格纳-赛兹单胞，(d)体心立方点阵中维格纳-赛兹单胞的堆积方式。

种堆积方式构成的．显然，我们不难确定出此种单胞的平移矢量，从而真实点阵也就不难求得．

在固体理论中常常使用一种与维格纳-赛兹单胞形状相同的构形图．这种构形图出现在倒易空间或k空间中，习惯上称为**第一布里渊区**．14种第一布里渊区对应着14种布拉菲点阵．我们要提醒熟悉这方面问题的读者，正空间中的I点阵所具有的倒易点阵是F点阵．因此，I点阵的第一布里渊区看起来好象F点阵的维格纳-赛兹单胞，反之亦然．布里渊区在点阵动力学和能带理论中都是非常重要的，在点阵动力学中，它被用来描述声子的色散关系，在能带理论中，它被用来描述允许的电子态．这方面问题将在第七章中进一步讨论．

3-6　二维点阵

二维点阵的推导是很简单的，这只要把14种空间点阵压成平面点阵就行了．显然，所有的初基单胞仍然是初基单胞；在二维情况下，它们用p表示(用小写字母)．将有心点阵C压到ab面上，得到的是二维有心点阵，用符号c表示．将A点阵和B点阵压到ab面上，它们则一分为二得到重新选定的两个初基单胞，而全面心点阵则一分为四得到重新选定的四个初基单胞．值得注意的是，将菱形有心点阵，压到c轴垂直的平面上，得到的也是初基点阵，但a轴和b轴要重新选定．

二维点阵有四种可能的构形：斜形(a轴和b轴之间没有关系)、矩形、正方形、六方形．如果我们进一步把同样方法用于14种空间点阵，就会发现在这四种晶系中共有5种二维点阵．这些二维点阵是

斜形　　p

矩形　　p

矩　形　c

正方形　p

六方形　p

所有其它组合都同这五种等价。

问　题

1．(a) 证明：每一个阵点都是一个反演中心；两个相邻阵点联线的中点位置上都有另一个反演中心．(b) 画出适当的图形，证明：有 2 次轴通过的两个相邻阵点之间的中点上有另一个 2 次轴；同样，有对称面通过的两个相邻阵点之间的中点上有另一个对称面．

2．考虑立方P、I、F点阵，令单胞轴长为a．试为这三种点阵列一张表，给出每一个阵点的最近邻阵点数，到这些最近邻阵点的距离，次近邻阵点数，以及到次近邻阵点的距离．

3．考虑立方 P、I 、F点阵，证明：将硬球排在阵点上，可以填充的最大体积依次是单胞体积的0.52，0.68，0.74．

4．求出联系六角轴和反菱形轴的矩阵．如果在六方单胞中有一点，其坐标为 $(-y, x-y, z)$，那么在反菱形单胞中，这一点的坐标是什么？

第四章 32种结晶学点群

4-1 引言

在第一章中，我们已经讨论了各种对称操作以及它们的符号．在本章中，我们将讨论如果把几种对称操作组合起来将会出现什么情况．例如，把旋转轴和与它垂直的其它旋转轴或镜面组合起来其结果如何？实际上，正是这些对称元素的组合，使我们有可能对三维物体的对称性进行描述．

在这一章中，我们将阐明**32种结晶学点群**是如何确定的．“结晶学”这个词意味着允许的旋转只有五种，其旋转角为$2\pi/n$，此处$n=1$、2、3、4、6．正如我们在第二章讨论过的，其它旋转在所考虑的周期平移下不能填满整个空间，所以，我们只需要考虑晶体中可能有的点群．正是这种对n值的限制导出了32种点群．由于我们在讲“32”时，“结晶学”一词变得有些多余，所以，我们有时就把它们简称为**32种点群**．“点”这个字的意思是指：所有对称元素有一个公共点，它在全部对称操作过程中始终保持不动．这个点被称为原点．“群”这个字在不太严格的意义上，是指一组对称操作的集合．但是，我们还必须补充指出，每种点群(无论是否结晶学点群)的一组对称操作，实际上也是数学意义上的一个群．（注意：点群的概念对于单个分子和结晶体都是非常重要而有用的，不同的只是分子对于允许的旋转没有限制而已．）

虽然推导32种点群并不一定需要群论的概念，但它对我们了解这些点群与数学群之间的内在联系是很有用的．因此，在这本书中只要碰上机会，我们就将指出群论方面的有关问题．不过，

即使不这样做，已经熟悉群论的读者，也会认识到同样概念如何按群论观点进行处理。我们借此机会，首先请读者重温一下关于群论的一些基本内容。

操作的一个集合，如果有而且只有以下四个条件被满足，它就构成一个**群**：

(i)任意两个操作的积还是集合内的一个操作(封闭性)。

(ii)集合内有一个恒等操作 1(E)。可以证明从右边乘恒等操作等于从左边乘恒等操作。

(iii)每一个操作R都有一个逆操作R^{-1}，使得$RR^{-1}=1(E)$(例如$C_n^m C_n^{n-m}=E$，$\sigma\sigma=E$，$ii=E$等)。

(iv)操作的乘法满足结合律(这对于对称操作是不言自明的)。

群的元素个数定义为**群的阶**，我们用字母h表示。

还有一个群的概念，在后面4-4节中将证明是很有用的。我们考虑两个群$\{a_i\}$和$\{b_j\}$，其中$a_i(i=1$到$n)$是前一个群的元素，b_j $(j=1$到$m)$是后一个群的元素。并且，这两个群只有一个公用的恒等元素，而$\{a_i\}$的所有元素都可以与$\{b_j\}$的所有元素对易，即对于所有的i和j都有$a_ib_j=b_ja_i$。我们定义这两个群的乘积为mn个元素的集合

$\{a_1b_1,\ a_1b_2,\ \cdots a_1bm,\ a_2b_1,\ \cdots, a_2b_m,\ \cdots a_nb_m\}$，或

$\{a_ib_j\}$，$i=1$到n，$j=1$到m。

可以证明，nm个元素的集合仍然构成一个群，它的阶是$h=nm$。应当指出，从数学意义上说，对称操作的集合构成某种群，这是我们在第一章中定义对称操作的必然结果。在那里我们看到，集合有封闭性，因为任何两个对称操作的积总是产生属于这个集合的第三个操作。另外，还有一个恒等操作，以及，每一个操作都有一个逆操作。最后，显然结合律适用于对称操作。

为什么我们一定要研究点群？这有几个很重要的原因.第一，它使我们有可能对不同晶体进行分类.在历史上，人们对晶体的研究是从它们的外表面开始的.如果通过同一个点画出每一个面的法线方向，由此来表征各种晶体，人们终于发现所有晶体可以分属于**32种晶类**.(实际上，直到1830年左右还没有确定是否有32种晶类.)这些晶类的每一种对应着32种点群的每一种群.第二，在下两章将要指出，为了导出空间群，只要将由32种点群之一描述的有限实体放到所有阵点上就行了.或者换句话说，将具有不同点对称性的实体加上平移，就可以构成空间群.第三，物体、分子和晶体所具有的对称操作可以通过符号简单描述.根据这种符号，其他固体科学家就可以知道它所具有的全部对称操作.第四，每一种空间群都有一种与它相关的点群，并且一定是32种结晶学点群之一(这种空间群的点群，应该正确地称为晶体的点群).对于固体科学的许多领域，这是很重要的.例如，诺伊曼原理(Neumann's principle)指出，固体物理性质的许多对称性都与点群有关，这个问题将在6-6节讨论.

4-2 推导方法

推导32种结晶学点群有好几种方法.首先找出仅由真旋转构成的所有群，可能是最快最好的方法.这种**纯旋转结晶学点群**共有11种.在这11种真旋转结晶学点群的基础上，把每一种都加上反演对称操作，又得到11种点群.这是11种**中心对称的结晶学点群**.由这11种中心对称点群，我们又可以找到与11种纯旋转点群不同的10种非中心对称子群.于是，我们得到32种结晶学点群.这种推导方法将在4-4节概括介绍.推导点群的第二种方法，是先由所谓循环群1(C_1)、2(C_2)、3(C_3)、4(C_4)、6(C_6)这五种点群出发，再在每一种上面加进各种对称操作.例如，在垂直于循环群

的对称轴方向加上 2 次旋转轴，就得到一些新的点群．同样，在垂直于循环群对称轴方向加上镜面，又找到另外五种点群．一般说来，垂直于循环轴或包含循环轴加镜面，垂直于循环轴加 2 次旋转轴，用非真旋转轴代替真旋转轴，或者这三种情况的某一种组合，我们都将得到新的点群．这是许多固体教程或群论教程常用的方法，我们将在4-5节作概略介绍．这种方法的优点是，对于各种点群的对称操作，我们能够了解得更为透彻．这两套推导32种点群的常用方法都有一个缺点，就是，在导出点群以后，还必须再确定每一种点群属于七种晶系的那一种．要做到这一点并不困难，但在概念上会引起误解，似乎32种结晶学点群与七种晶系完全无关．实际上，从第一章讨论过的同样非常简单的那些对称操作出发，我们可以同时导出32种点群和七种晶系．这正是我们首先要采用的方法．由此，每一种晶系的各种结晶学点群就可以一次推导出来．例如，对于四方晶系，在保证晶系不变的前提下，我们需要确定究竟有什么样的对称面和对称轴，能够加到定义此种晶系的对称操作上．把这种处理方法应用于每种晶系，我们就将得到全部32种结晶学点群．这种方法的优点还在于，我们可以用同样的方法推导空间群．不过，读者在学习4-3节之前，也可以先学习4-4节或4-5节．如果预先学习了其中一种方法，这总是特别有好处的．当然，所有方法都得到同样的结果．

注意，在附录5中我们用两种方法给出了32种点群的图解：第一种是简示图，除为了方便而把它画在经常使用的极射赤面投影图上之外，与我们在讨论对称元素时使用的简示图相同；第二种是形态图，从这里读者应能确定出它所具有的对称元素．当我们讨论每种点群的时候，应当参阅一下这个附录．在这个附录中，还给出了极射赤面投影图以及如何用它表示点对称性的说明，这是读者应该读一读的．我们在下面的讨论中用到的就是这种非常简

单明了的方法。

4-3 属于每种晶系的结晶学点群

4-3a 三斜晶系 在第二章中我们曾经指出，对称操作1(E)和$\bar{1}$(i)对单胞轴和轴间角没有限制，从而得到三斜晶系。任何物体，不论它是晶体或分子，甚至是第一章中所讨论的一组“手”，如果只有一个恒等元素，我们就说它属于国际符号中的点群1，或熊夫利斯符号中的点群C_1。在本书中，我们将熊夫利斯符号紧接着写在国际符号后边的小括号内，于是，这种点群的符号就写成1(C_1)。

一个物体、晶体、一组“手”、分子或其它任何东西，如果有对称操作1(E)和$\bar{1}$(i)，那么它的点对称性就是$\bar{1}$(S_2)。所以，如果一个物体有点对称性$\bar{1}$(S_2)，就意味着有两个使物体能复原的对称操作，即1和$\bar{1}$，或者E和i。我们也可以说，这个物体的点群是$\bar{1}$(S_2)。尽管我们对群论的问题不作详细讨论，但要指出，点群$\bar{1}$具有一组对称操作的集合{1, $\bar{1}$}，或者用熊夫利斯符号，我们说点群S_2由{E, i}构成。这两个操作构成一个2阶的群($h=2$)。现在，我们就把同一种晶系中此种对称操作数目最多的点群(我们也可以不严格地说它有最高对称性)称为**全对称点群**。例如，在现在讨论的三斜晶系中只有两种点群，其中全对称点群就是$\bar{1}$(S_2)。

某些点群的符号与对称操作的符号很相似，甚至相同。这可能造成某些混淆，但我们只要记住这样一点就行了，即点群是服从一定数学规律的对称操作的集合，而对称操作则是能使物体复原的单个的操作。由于我们遇到的许多点群都具有比较多的对称操作，所以这也就变得不成问题了。

对于上述的两种点群，我们不可能再增加任何对称操作而使它仍然属于三斜晶系。例如，加上一个2次轴或一个镜面，就变

成单斜晶系．加上任何其它旋转轴，就变成其它晶系．所以，我们得出结论：三斜晶系只有两种点群．这两种点群按国际符号是1和$\bar{1}$，按熊夫利斯符号是C_1和S_2．为了同时用两种符号表示，我们把它们写成$1(C_1)$和$\bar{1}(S_2)$．在附录5中，给出了这两种点群的极射赤面投影图．对于点群$1(C_1)$只有一个点，而对于点群$\bar{1}(S_2)$，则有两个对应于此种点群两个对称操作的点．这两个点是用下述方法得到的：我们从极射赤面投影图右下方一个用圆点表示的、纸面上方的一般点出发，把恒等算符对它作用，自然这点原地不动，而把反演算符对它作用，就使它通过极射赤面投影图中心而运动，结果，这个一般点被移到图的左上方，但在纸面下方，所以用圆圈表示．注意，由于我们取的是一般点，即并不是正好在对称元素上的点，所以在极射赤面投影图上点的数目与此种点群所具有的对称操作数目相等．

4-3b **单斜晶系** 在第二章中我们曾发现，对称操作$2(C_2)$或$\bar{2}(\sigma_h)$所给出的是单斜晶系的轴和轴间角．(读者可以回忆一下第一章，由于$\bar{2}$与镜面相同，所以$\bar{2}$同样可以写成m．)因此，任何一个具有单一的2次对称元素的物体，就具有单斜的对称性．于是，我们就说这个物体属于点群2（或C_2)．这是一个阶数$h=2$的群，它的h个对称操作是$\{1, 2\}$或$\{E, C_2\}$．同样，只有$\bar{2}$或m对称性的物体，则属于阶数$h=2$的点群$m(C_{1h})$，它的对称操作是$\{1, m\}$或$\{E, \sigma_h\}$．附录5中给出了这两种点群的极射赤面投影图．正如以前所指出的，在单斜晶系中，我们既可以取唯一的轴作为c轴(第一种定向)，又可以取唯一的轴作为b轴(第二种定向)．在附录中，我们给出了观察方向不同的两种定向．对于每一种我们都看到，极射赤面投影图上都有两个对应于两个对称操作的表示点．仔细检查一下具有点对称性$m(C_{1h})$和$2(C_2)$的形态图也是很有益的．这里，对称元素的存在和它的位置十分清楚，读者可

以看到这些形态图和极射赤面投影图是如何表示同一种对称性的.

人们一定要问，是否还有对单斜的轴和角没有新的限制的其它点群. 显然，如果有更多的2次轴或更多的镜面，我们就有了正交晶系所需要的条件. 但是如果有一个垂直于2次轴的镜面，那么对晶轴和轴间角就不会增加新的限制. 这个问题可以用第二章用过的方法验证. 不过，从直观上这也很清楚：如果c轴是垂直于ab面的2次轴，ab面是镜对称面，那么，对a、b、c轴的长度就不会有新的限制，对a、b轴之间夹角也不会有新的限制. 这种情况下有什么新东西呢？这就是，在加上镜对称面之后，将产生出反演对称操作$\bar{1}(i)$. 这一点很容易看出来，只要我们先进行$2(C_2)$对称操作，接着再作垂直于2次轴的$m(\sigma_h)$对称操作就行了. 为了证明这一点，利用附录1中的矩阵，我们可写出

$$m\{[001]\}\{2[001]\}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}=\{\bar{1}\},\qquad(4\text{-}1)$$

于是，我们得到$\{m[001]\}\{2[001]\}=\{\bar{1}\}$（或$\sigma_h C_2=i$）. 在国际符号中，这种点群被写成$2/m$，对称操作为$\{1, 2, \bar{1}, m\}$；在熊夫利斯符号中，这种点群被写成$C_{2h}$，对称操作为$\{E, C_2, i, \sigma_h\}$. 请读者参阅附录5，在$2/m(C_{2h})$的极射赤面投影图中，表出了这些对称操作. 我们取右下方的圆点为出发点，这既是一个起始点，也是恒等操作$1(E)$的代表点. 现在，用$2(C_2)$对该点操作，得到左上方的圆点. 然后，再用$\bar{1}(i)$对起始点操作，得到左上方的圆圈.（我们记得，圆圈所代表的是纸面下的一般点。）最后，用m

(σ_h)对起始点操作，得到右下方的圆圈。于是，我们在极射赤面投影图上得到四个点，它们对应于此种点群的四个对称操作。如果我们继续用这四个对称操作的任何一个或这些操作的任何一个乘积，对极射赤面投影图上任意一点进行操作，那么，在极射赤面投影图上得到的仍然是这四个点中的一个点①。其实，这是这四个操作构成一个群的必然结果。

关于单斜晶系点群以及其它点群的**符号**意义，现在已变得比较清楚。在国际符号中，n/m表示镜面垂直于n次旋转轴，而nm表示镜面(实际上有n个此种镜面)包含n次旋转轴。在熊夫利斯符号中，C_n是一个含有对称操作C_n、C_n^2等的点群，而符号C_{nh}表示这种点群还含有垂直于C_n的镜面。由于有像方程(4-1)这样的操作，所以点群C_{nh}中对称操作数目是点群C_n中的两倍。符号C_{nv}表示镜面包含C_n轴(不同于镜面垂直于C_n轴的C_{nh})，同样，点群C_{nv}中对称操作数目也是C_n中的两倍。回忆第一章我们记得，按熊夫利斯符号，镜面σ_h垂直于旋转轴，σ_v包含旋转轴(h是horizontal的缩写，v是vertical的缩写)。

附录4中用国际符号和熊夫利斯符号列出了全部点群和每一种点群的对称操作。**注意**，在国际符号中，我们可以规定一个**完全符号**和一个**简略符号**。不过，在单斜晶系的点群中，完全符号却是不必要的。对于这三种点群，符号是：

完全符号 (第一种定向)	简略符号	熊夫利斯符号
112	2	C_2
11m	m	$C_{1h}(C_s)$
112/m	2/m	C_{2h}

① 原文有误，已更正。——译者注

其中点群$2/m(C_{2h})$是中心对称的和全对称的，而属于这种晶系的其它点群都是这一种全对称点群的子群。这一点，在任何一种晶系中也一定是如此。在完全符号中，对称元素是依次相对于晶轴a、b、c表出的。于是我们看到，在单斜晶系的点群中沿a和沿b轴方向没有对称元素（恒等操作1除外），而主要的对称元素2和m分别沿c轴方向或垂直于c轴。对于第二种定向，由于b轴是2次轴，所以全对称点群的完全符号变为$12/m1$。

我们将要看到，在某些其它晶系中，特别是在正交晶系中，完全符号是比较重要的。然而，在一般情况下，完全符号中常常包含有一些多余的资料。实际上，简略符号中已经有充分资料，使我们能找到此种点群的全部对称元素。这里，关于完全符号和简略符号的一般说明，同样地适用于空间群符号。最后，我们再来考查一下附录5中给出的点群$2/m(C_{2h})$的形态图。很明显，如果把镜面加进$2(C_2)$的形态图，我们就得到$2/m(C_{2h})$的形态图。还可以看出，如果把2次轴加进$m(C_{1h})$的形态图，我们也得到$2/m(C_{2h})$的形态图。

4-3c 正交晶系 我们在第二章已经指出，这种晶系中互相垂直的两个2次轴或两个镜面，决定了对单胞轴和轴间角的特征性限制。这两个2次对称操作还决定了第三个2次轴，并且这第三个2次轴垂直于前两个2次轴。这一点，通过相应的矩阵相乘，如方程（4-1）那样，或者用极射赤面投影图，可以很容易证明。因此，这种点群是具有对称操作{1，2[100]，2[010]，2[001]}的222点群，或者，按熊夫利斯符号，是具有对称操作{E，C_2[100]，C_2[010]，C_2[001]}的D_2点群，而它的阶$h=4$。

同样，两个互相垂直的镜面决定了在两个镜面的交线上有一个2次轴。如果我们令垂直于镜面的轴为a轴和b轴，那么2次轴就在c方向。这是一个具有对称操作{1，2[001]，m[010]，m[100]}

的$mm2$点群，或者，按熊夫利斯符号，是具有对称操作$\{E, C_2[001], \sigma_v[010], \sigma_v[010]\}$的$C_{2v}$点群。符号$mm2$是国际表中表示这种点群的**标准形式**。不过，用标准形式只是为了方便，因为晶轴的选取除了对称元素的类型之外，也可以从另外的角度考虑，这就迫使我们不得不用非标准符号表示晶体。例如，如果**a**轴是2次轴，这种点群的符号就是$2mm$，如果**b**轴是2次轴，它的符号就是$m2m$。

我们还会提出这样的问题：是否还有对称操作的其它组合，对正交晶系的单胞轴和轴间角没有新的限制呢？显然，对于三个互相垂直的2次轴，任何一个2次轴都可以加上与其垂直的镜面，这并不影响单胞的几何形状。如果我们这样作了，就会发现，一定是全部三个2次轴都有与它垂直的镜面，而不是一个或两个。这样得到的点群，用符号$2/m2/m2/m$表示，也可以用简略符号mmm表示，或者，按熊夫利斯符号用D_{2h}表示。在熊夫利斯符号中，点群C_2表示主轴具有2次对称性，如果再有垂直于主轴的2次轴，那么，符号就变为上述的D_2。D_{2h}中的h是指有一个垂直于n次轴的镜面σ_h。于是，点群D_{2h}共有八个对称操作，这就是完全符号中的六个操作加上恒等操作和新产生的反演中心。这里，新产生的反演中心可以很简单地由三个互相垂直的镜面操作矩阵相乘得到证明：

$$\{m[100]\}\{m[010]\}\{m[001]\}$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}=$$

$$=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}=\{\bar{1}\}. \qquad (4\text{-}2)$$

也可以用另一种方法，从附录 5 中那样的极射赤面投影图，就可以看出反演中心的存在。为此，取一个一般点，然后通过三个镜面操作得到另外七个点，于是，得到四对左右对形的点。检查一下如此得到的投影图，就会看到这里出现了一个反演中心。

现在，我们把正交晶系的点群总结如下：这些点群中的mmm (D_{2h})点群是中心对称的和全对称的点群。附录 5 中给出了 这三种点群的极射赤面投影图以及具有这些对称操作的三种形态图。

完全符号	简略符号	熊夫利斯符号
2 2 2	2 2 2	D_2
$mm2$	$mm2$	C_{2v}
$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	mmm	D_{2h}

4-3d 四方晶系 这种晶系按定义是指那些有单一的 4 或 $\bar{4}$ 轴的晶体。根据这个定义，立即得到两种阶数$h=4$的点群4(C_4)和 $\bar{4}$ (S_4)(见附录4)。

那么，还有哪些对称元素可以加上而仍然属于这 种 晶系呢？很明显，首先要选择那些有重要意义的位置加上镜面和 2 次轴。例如，如果我们在垂直于 4 次轴方向加上一个 2 次轴，并假定它是沿a方向，那么，我们来考查一下这是否有可能产生 其它对称元素。通过适当的矩阵相乘，我们发现：

$$\{4[001]\}\{2[100]\}=$$
$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}=\{2[110]\}. \tag{4-3}$$

这告诉我们产生了另一个 2 次轴，这时它沿着ab面的对角线方向。因此，得到的点群为422 (D_4)。需要指出，由于 4 次轴方向是一

个如此重要的方向（四方晶系的主轴或唯一方向），所以惯用的规定是将符号“4”放在第一位，这不同于在正交晶系中所用的方法，因为在那里不存在唯一方向。在国际符号中，“4”后边的第一个“2”表示a方向的2次轴（由于有4次轴，所以a方向2次轴与b方向2次轴等价），而第二个“2”表示沿对角线[110]方向的2次轴（另一个等价的2次轴是沿[1$\bar{1}$0]方向）。如前所述，在熊夫利斯符号中，“D”表示垂直于主轴有2次轴。附录5中给出了422(D_4)点群的极射赤面投影图，由此可以看出这些对称元素的所在位置。

在点群4和$\bar{4}$上加对称元素还有其它方式。例如，垂直于4次轴加上镜面，得到点群$4/m(C_{4h})$。从附录5可以看出，它是一种中心对称点群。读者可以用有关的矩阵相乘自己去证明这一点。我们还可以沿平行于4次轴方向在ac面上加镜面。与上述的那些讨论相同，我们得到在a轴和b轴之间沿对角线的另一个镜面（见附录5），从而给出点群$4mm(C_{4v})$。我们还可以在垂直于c轴方向加镜面或2次轴，结果得到另一个中心对称点群$4/m2/m2/m$，或写为简略符号$4/mmm(D_{4h})$。最后，对于点群$\bar{4}(S_4)$，我们可以在垂直于c轴方向加上2次轴，例如在a方向。如果我们用相应的矩阵相乘，就有：

$$\{\bar{4}[001]\}\{2[100]\}=$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$=\{m[110]\}, \tag{4-4}$$

于是得到一个沿ab面对角线方向的镜面。因此，这种点群是$\bar{4}2m$ (D_{2d})。为了方便，现在我们将四方晶系的点群总结于下表。其中点群$4/m(C_{4h})$是中心对称的，而点群$4/mmm(D_{4h})$既是中心对

称的也是全对称的. [点群$\bar{4}(S_4)$是点群$\bar{4}2m(D_{2d})$的子群,而所有这些点群当然都是$4/mmm(D_{4h})$的子群.]

完全符号	简略符号	熊夫利斯符号
4	4	C_4
4 2 2	4 2 2	D_4
$4/m$	$4/m$	C_{4h}
$4mm$	$4mm$	C_{4v}
$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$4/mmm$	D_{4h}
$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	D_{2d}

4-3e 三方晶系 这种晶系要求有一个3或$\bar{3}$轴. 再次按照对四方晶系所用的同样方法,逐步加上其它对称元素,我们得到下表所列的五种可能的点群. 其中$\bar{3}(S_6)$是中心对称的;$\bar{3}m(D_{3d})$既是中心对称的,又是全对称的. 需要指出的是,在垂直于3次轴方向加上对称面之后,所得结果不再属于这种晶系,因为$3/m=\bar{6}$,所以它属于六方晶系.

完全符号	简略符号	熊夫利斯符号
3	3	C_3
32	32	D_3
$3m$	$3m$	C_{3v}
$\bar{3}$	$\bar{3}$	S_6或C_{3i}
$\bar{3}\frac{2}{m}$	$\bar{3}m$	D_{3d}

4-3f 六方晶系 第二章已讨论过,这种晶系要有6或$\bar{6}$轴. 与四方晶系情况十分类似,共导出七种点群,所以我们直接将它们列表于下.

完全符号	简略符号	熊夫利斯符号
6	6	C_6
622	622	D_6
$6/m$	$6/m$	C_{6h}
$6mm$	$6mm$	C_{6v}
$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$6/mmm$	D_{6h}
$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	D_{3h}

其中$6/m(C_{6h})$是中心对称的，$6/mmm(D_{6h})$既是中心对称的又是全对称的。需要指出，点群$\bar{6}$和$\bar{6}m2$的熊夫利斯符号中出现了数字3（也要指出，在三方晶系中点群$\bar{3}$的熊夫利斯符号是S_6）。不幸的是，这两种符号可能造成混乱，以致读者可能把这些点群划错晶系，这是需要注意的。附录5中给出了这些点群各种点对称性的形态图和极射赤面投影图。

4-3g　立方晶系　立方晶系的讨论比前面几种晶系稍为难一些，因为其中没有主轴。此种晶系是由互成等角（109°28′）的四个3次轴定义的。我们需要看一看究竟有哪些对称元素可以加到这四个轴上而仍然属于立方晶系。我们记得，有这种3次操作就意味着有$3(C_3)$以及$3^2(C_3^2)$。

第一个问题是：只有$1(E)$以及绕四个轴的八个$3(C_3)$和$3^2(C_3^2)$能构成一个点群吗？我们立即知道答案是否定的。因为，对于一个点群，我们要求能按照任何一种顺序重复进行一系列操作，并且要求每一个等效位置上都有一个同样的实体。然而，我们发现

$$\{3[\bar{1}11]\}\{3[111]\}=$$

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$=\{2[010]\},\tag{4-5}$$

所以，构成此种点群的一组操作中，至少还必须包含有绕a、b、c轴的三个2次旋转轴．重复进行这样的乘法，我们发现，不再有必须的新操作出现，而这些2次轴则并不违反立方晶系的定义．由此，我们得到立方点群23(T)，它由四个〈111〉方向上的对称操作3(C_3)和3^2(C_3^2)以及三个〈100〉方向上的对称操作2(C_2)组成。再加上恒等操作，这种立方点群中总共有12个对称操作(注意，它们之中没有一个是4次操作)。参看附录5中的简示图，我们可以很形象地理解这种点群和接着要讨论的其它立方点群．(不过要注意，不要把它与国际符号为32的三方点群相混．)

现在，我们来试一试在点群23中加进一些垂直于2次轴的镜面．从这些镜面，按照方程(4-5)那样取各种乘积，我们得到一个反演中心$\bar{1}(i)$以及沿四个〈111〉方向的$\bar{3}(S_6^5)$和$\bar{3}^5$ (S_6)．这种立方点群被称为$2/m\bar{3}$或$m3$(或T_h)，有24个对称操作．注意，在这种立方点群中也没有4次轴．(不要把立方点群$m3$与国际符号为$3m$的三方点群相混．)

现在，我们将那些含有3次轴和2次轴的镜面加进去．例如，$m[1\bar{1}0]$含有2[001]轴以及3[111]和3 $[\bar{1}\bar{1}1]$轴，而$m[110]$也含有2[001]轴以及其它两个3〈111〉轴．共有三对不同的这种镜面的配对，每一对的交线分别与a、b、c轴重合．在熊夫利斯符号中，它们被称为对角面σ_d，就其含有旋转轴来说与σ_v类似，所不同的是它们处于单胞轴的对角线上．引入这些面之后，又导出绕a、b、c轴的三个$\bar{4}(S_4^3)$和三个$\bar{4}^3(S_4)$对称轴．由此，我们得到被称为$\bar{4}3m$ (T_d)的立方点群，它有24个对称操作．在这种立方点群中，也没有4次真旋转操作．

如果我们取立方点群23(T)，把三个2次轴用4(C_4)和4^3(C_4^3)替换，然后用类似于方程(4-5)的方法，得到六个新的2次轴，

即 2[110]、2[1$\bar{1}$0]等等．这是立方点群432 (O)，它也有24个对称操作．注意，与点群 23 (T)一样，这种点群中只有真旋转而没有反演、反映和非真旋转．

垂直于 4 次轴加上镜面，我们得到最后一种点群．这种点群是$4/m\bar{3}2/m$，或简写为$m3m$(或O_h)，它有48个对称操作．从附录5可以看出，所有其它立方点群都是这种点群的子群．

我们已经指出，在五种立方点群中只有两种点群有 4 次真旋转轴．还需要指出，立方点群23 (T) 只有12个对称元素，数目不太多，而在六方、三方和四方晶系中，有些点群也有同样多或者更多的对称元素．因此，不能认为立方点群必然有很多对称操作．现在，我们将立方点群总结如下．

完全符号	简略符号	熊夫利斯符号
23	23	T
$\frac{2}{m}\bar{3}$	$m3$	T_h
432	432	O
$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d
$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$m3m$	O_h

其中$m3$(T_h)是中心对称的，$m3m$ (O_h) 既是中心对称的又是全对称的．附录 4 列出了立方点群的全部对称元素，附录 5 给出了这些点群的图解．如果读者花些时间检验一下这些图上的各种对称操作，那是很值得的．

4-4 从旋转点群推导32种点群

现在，我们从不同的出发点来推导和上节相同的32种结晶学点群．这里采用的方法需要稍为多一点的群论知识．然而，群论

的应用，在这里并不比上一节更重要，尽管群论是很有用的，它实际上是本书所讨论的许多内容的基础。(例如，狄拉克就曾经说过："没有群论的任何**预备**知识，我也将能说明每一个问题。")

我们首先要考虑的是仅只由一个或几个真旋转轴组成的点群。这种结晶学点群共有11种，而且，用纯数学方法可以证明这种点群**只有** 11 种并可以进一步确定它们的对称性。(参阅参考书目所列Bhagavantam的著作。)然而，我们将更多地采用物理方法，希望这样做将会有助于读者对各种对称群有更好的理解。

在这一章的引言中，我们对群论的一些非常简单的概念已经作了介绍，并且特别介绍了两个群的乘法概念。以后将证明这些概念是很有用的。

4-4a　循环点群　有五种$n(C_n)$型的结晶学点群，其中$n=1$、2、3、4、6，它们被称为**循环点群**(因为循环一词的英文词头是C，所以循环点群的熊夫利斯符号为"C")。对于这些循环点群中的任何一个群，它所具有的对称操作是$\{n, n^2, n^3, \cdots\cdots, n^h=1\}$，其中$h$是点群的阶，也是点群的对称操作数。例如，点群 $6(C_6)$ 有六个对称操作：1、6、6^2、6^3、6^4、6^5、$6^6=1$(或$C_6^6=E$)。这种旋转轴通常被称为**主轴**并取为c方向(不过并不总是这样，在单斜晶系中，结晶学家常常取b轴为主轴)。

4-4b　二面体点群　现在，我们来考虑在垂直于循环群中旋转轴的方向上加进旋转轴的情况。显然，如果我们要保证主轴还是对称轴，那么，就只能将2次轴加在平行于主轴或垂直于主轴的方向，而不可能是其它角度。对于五种循环群中的任何一种，我们都可以垂直于主轴加上2次轴，由此导出四种新的点群。只有四种而不是五种，这是因为将2次轴加到点群 $1(C_1)$上所得到的是原来已有的一种循环群 $2(C_2)$。在国际符号中，这些点群的符号是$n22$或$n2$，其中$n=2$、3、4、6，或者，在熊夫利斯符号

中，用一个字母"D"(二面体的)，将它们表为 D_n. 用这种方法得到的九种点群，即循环群和二面体群是：

国际符号

1　2　3　4　6　222　32　422　622

熊夫利斯符号

C_1　C_2　C_3　C_4　C_6　D_2　D_3　D_4　D_6

点群 D_n 也很容易用简单的群论方法从点群 C_n 导出. 考虑一个由对称元素 $\{E, C_2[100]\}$ 组成的点群. 这两个对称元素正好是恒等操作和绕a轴的 2 次旋转. 这种群是把主轴取在a轴的简单的 2 阶循环群. 然后，将这种点群与 C_n 相乘，就可以得到点群 D_n:

$$C_n \times \{E, C_2[100]\} = D_n. \tag{4-6}$$

这种群论方法非常简洁明了，并立即表明点群 D_n 的对称元素数目是对应的点群 C_n 的二倍. 我们记得，群的阶 h 就是群的对称操作或对称元素的数目，所以点群 C_n 的阶就是 n，而点群 D_n 的阶就是 $2n$.

4-4c　立方点群　为了得到旋转群23 (T)，我们必须作各种操作的乘法，如象 4-3 g节中所作的那样.

现在，如果我们把对称操作 4 (C_4)加进点群 23(T)代换其中的 2 次轴，就得到一种新点群432(O). 例如，下面的乘法所给出的新对称操作就是点群432(O)的对称元素(参阅附录 4).

$$\{4[001]\}\{3[111]\} =$$

$$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \{2[011]\}, \tag{4-7a}$$

$$\{3[111]\}\{4[001]\} =$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \{2[101]\}. \qquad (4\text{-}7b)$$

就这样由4(C_4)和3(C_3)的各种组合，我们得到沿立方体六个面对角线方向的各个2(C_2)操作，从而得到这种点群的全部对称元素．还有另外一种方法：如果我们把2[110](C_2[110])加到点群23(T)上，也能得到同样的结果．

循环群、二面体群和立方旋转群是11种纯旋转群．这些群的对称操作都是绕各种轴的纯旋转．

4-4d 11种中心对称点群 从11种纯旋转结晶学点群可以直接得到11种中心对称的结晶学点群．我们依次取11种旋转点群的每一种，用反演算符乘这种点群的所有对称元素，再将导出的对称元素加到这种点群上，于是就导出了新点群．按群论的话说，就是取点群S_2或$C_i=\{E, i\}$，用它和每一个旋转点群相乘，所得结果就是新点群．下面，我们在对应的旋转群之下把这些导出的新点群直接写出来如下．

国 际 符 号

1	2	3	4	6	222	32	422	622
$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{3}$	$4/m$	$6/m$	mmm	$\bar{3}m$	$4/mmm$	$6/mmm$
23	432							
$m3$	$m3m$							

熊夫利斯符号

C_1	C_2	C_3	C_4	C_6	D_2	D_3	D_4	D_6	T	O
C_i	C_{2h}	S_6	C_{4h}	C_{6h}	D_{2h}	D_{3d}	D_{4h}	D_{6h}	T_h	O_h

显然，11种新点群的每一种都是中心对称的．读者应能看出，每一种旋转点群与$\{E, i\}$相乘得到的群，它的阶是对应的旋转点群

阶的两倍。

4-4e **10种新子群** 从11种中心对称点群，我们可以找到10种子群，其中没有对称操作 $\bar{1}(i)$，但有除了纯旋转以外的其它对称操作。这些新的群是以前没有讨论过的。当然，这些新的群每一种都是数学意义上的一种群。附录 4 给出了这10种点群中每一种点群的对称操作。附录 5 中给出了每一种点群的极射赤面投影图和形态图。下面我们列表给出这10种新点群，并在它们的上一行给出导出这些新点群的中心对称点群。

国 际 符 号

$2/m$	mmm	$4/m$	$4/mmm$		$\bar{3}m$	$6/m$	$6/mmm$		$m3m$
m	$mm2$	$\bar{4}$	$\bar{4}2m$	$4mm$	$3m$	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$	$6mm$	$\bar{4}3m$

熊夫利斯符号

C_{2h}	D_{2h}	C_{4h}	D_{4h}		D_{3d}	C_{6h}	D_{6h}		O_h
C_{1h}	C_{2v}	S_4	D_{2d}	C_{4v}	C_{3v}	C_{3h}	D_{3h}	C_{6v}	T_d

注意，当我们从$4/mmm(D_{4h})$和$6/mmm(D_{6h})$去掉反演中心时，每一种情况都有两种不同的可能性。当然，这10种点群当中，没有一种是中心对称的或全对称的。

4-5 推导32种点群的熊夫利斯方案

我们还可以用另一种方法得到32种点群，即，用对称面代替反演中心。我们在第一章中已经指出熊夫利斯方案和国际方案之间的这一差别。现在，我们就来简略地介绍一下熊夫利斯方案。

我们也还是从五种循环群C_n($n=1$、2、3、4、6)开始。我们将采用通用符号：σ_h代表垂直于主轴的镜面，根据惯用的规定，主轴取为c轴，而当主轴为竖直轴时，h表示水平；σ_v代表包含主轴(v是英文"竖直的"一词的词头)和a或b轴的镜面；σ_d代表包含主轴但平分a、b轴间角的镜面。

从每一个点群C_n出发加上平面σ_h就可以得到一些新点群。这些新点群被称为C_{nh}。C_{nh}群的阶是它所对应的C_n群的阶的两倍，或者，按群的乘法有$C_{nh}=C_n\times\{E, \sigma_h\}$。例如，$C_{4h}$所具有的操作是$C_4$的所有操作加上$\sigma_hE=\sigma_h, \sigma_hC_4=S_4, \sigma_hC_2=i$，$\sigma_hC_4^3=S_4^3$操作。于是我们看到，与第一章相同，这里也同样自然地产生了反演中心。

用竖直面σ_v代替水平面加到这些循环群上。可以得到四个新点群。这四个新点群的符号是C_{nv}，此处$n=2$、3、4、6，而$C_{nv}=C_n\times\{E, \sigma_v\}$。$n=1$情况和$C_{1h}$一样，因此这里不再重复说明。显然，$C_{nv}$群的阶是它所对应的$C_n$群的两倍。

和真旋转一样，把许可的非真旋转S_n作为主轴，我们得到三种新点群。这三种点群是S_n，$n=2$、4、6。这些点群的对称操作是$S_2\{E, i\}$、$S_4\{E, C_2, S_4, S_4^3\}$、$S_6\{E, C_3, C_3^2, S_6, i, S_6^5\}$。从这里我们又看出，用熊夫利斯方案导出同一类型的点群时，其中有些点群出现反演中心，而另一些点群则没有反演中心，点群S_n就是这样的例子。

如果取这五种循环点群C_n，并在垂直于主轴的方向加上2次对称操作，那么，我们得到四种新点群$D_n(n=2、3、4、6)$，它们的对称操作数分别是对应循环群的两倍，$D_n=C_n\times\{E, C_2[100]\}$。

同样，如果在垂直于点群C_{nh}的主轴方向加上2次轴，我们就会得到四种新点群$D_{nh}(n=2、3、4、6)$，$D_{nh}=C_{nh}\times\{E, \sigma_d\}$。

如果把含有主轴的对角镜面加到点群S_n上，我们又可以得到两种新点群$D_{nd}(n=2、3)$，$D_{nd}=S_{2n}\times\{E, C_2[100]\}$。

以上各种点群都有一个主轴。除了这些以外，还有五种立方点群，它们的特点是不具有唯一轴而有四个3次轴。如果把

T加上镜面，我们就得到点群 T_h，所以T_h 群的阶是 T 群的两倍，$T_h = T \times \{E, \sigma_h\}$. 同样，把$O$加上镜面就得到$O_h$，再把 O_h去掉反演中心，它的子群就是T_d. 我们也还可以用另一种方法得到T_d，即$T_d = T \times \{E, \sigma_d\}$.

4-6 劳厄群

单晶体X射线衍射的一个特征是相干衍射效应具有中心对称性，即使这种晶体不是中心对称的也是这样. 所以，如果我们为了测定晶体的对称性而摄得一系列X射线衍射相，那也不大可能确定晶体是否是中心对称的，虽然通过反常色散和其它方面的研究可以把两种情况区别开来.（见Lipson和Cochran的著作.）因此，X射线衍射具有把反演中心加进晶体点群的效果. 这就意味着用X射线衍射效应只能直接区分11种中心对称点群. 由于历史原因，这些就称为**11种劳厄群**或**11种劳厄对称群**. 于是，我们可以说，这32种点群被**合并**成了11种劳厄群. 例如，点群 $4(C_4)$ 和 $\bar{4}(S_4)$合并到劳厄群$4/m(C_{4h})$，也就是说，具有$4(C_4)$ 或$\bar{4}(S_4)$对称性的晶体，从它们的X射线衍射花样看来，似乎它们的对称性都是$4/m(C_{4h})$. 在表4-1中我们列出了11种劳厄群和合并到这些劳厄群中的有关点群，每一个方框里最后一种点群就是劳厄群. 需要指出的是，在1965年版的国际表中，劳厄群这个词的定义严格地说是不正确的，因为在这一版的国际表中，把它们定义为："若干个点群组成一个劳厄群，而这些作为劳厄群中元素的点群，除了其中一个点群以外，都没有对称心. 如果把对称心加到这些没有对称心的点群中去，那么，同一个劳厄群中所有的点群都变成相同的."但是，合并到每一个劳厄群中的点群的集合，在数学意义上并不能构成群，所以说这个定义是不正确的. 不过，后来1969年版的国际表，由于用了**劳厄类**这个词，没有再出现这样的错误。

表4-1　　11　种　劳　厄　群

国际符号

三斜	单斜	四方	三方	六方	立方
1 $\bar{1}$	2 m $2/m$	4 $\bar{4}$ $4/m$	3 $\bar{3}$	6 $\bar{6}$ $6/m$	23 $m3$
	正交				
	222 $mm2$ mmm	422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	32 $3m$ $\bar{3}m$	622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	432 $\bar{4}3m$ $m3m$

熊夫利斯符号

三斜	单斜	四方	三方	六方	立方
C_1 C_i	C_2 C_{1h} C_{2h}	C_4 S_4 C_{4h}	C_3 S_6	C_6 C_{3h} C_{6h}	T T_h
	正交				
	D_2 C_{2v} D_{2h}	D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	D_3 C_{3v} D_{3d}	D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}	O T_d O_h

在二维情况下，10种二维点群合并成六种劳厄群，即(1,2)、(m，$2mm$)、4、($4mm$)、(3，6)、($3m$，$6mm$)，括号里最后一种群是劳厄群的符号。

4-7　点群符号

4-7a　熊夫利斯符号　我们先来总结一下熊夫利斯符号，因为这种符号稍为系统些。最简单的是循环点群，它的符号是 C_n，

是！ 是否有Cn？ 否！

是！ 是否只有S_{2n}？ 否！　是！ 是否有σ？ 否！

S_4或S_6　C_{1h}　是！ 是否有 i ？ 否！　C_i　C_1

是！ 是否有C_2'？ 否！

是！ 是否有σ_h？ 否！　是！ 是否有σ_h？ 否！

D_{nh}　C_{nh}

是！ 是否有σ_d 否！　是！ 是否有σ_v？ 否！

D_{nd}　D_n　C_{nv}　C_n

(a)

是！ 是否有n？ 否！

是！ 是否只有$\bar{n}$？ 否！　是！ 是否有m？ 否！

$\bar{4}$或$\bar{6}$　m　是否有$\bar{1}$？ 否！　$\bar{1}$　1

是！ 是否有2(⊥n)？ 否！

是！ 是否有m(⊥n)？ 否！　是！ 是否有m(⊥n)？ 否！

$\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$　n/m

是！ 是否有m(∥n)？ 否！　是！ 是否有m(∥n)？ 否！

≈ $\bar{n}$m2　n2　nm　n

(b)

图4-1　确定某一物体点群的程序图

此处n＝1、2、3、4、6．如果垂直于主轴还有一个或一个以上的2次轴(用C_2'表示)，那么，就用符号D_n。如果以上两类点群再加上一个σ_h面，点群符号就分别是C_{nh}或D_{nh}。如果没有σ_h而有一个

或一个以上的σ_v面加到C_n上，就用符号C_{nv}。而D_n只能再加上σ_d面，于是有关的点群就是D_{nd}。点群S_4、S_6和C_i(C_i有时称为S_2)都只有S_n类型的对称操作。最后，立方点群的符号有些特殊。其中点群T，只有C_2和C_3类型的对称操作。点群T_h，它的对称操作数目是T的两倍，前已指出，它是由点群T加上反演中心而得到的($T_h = T \times C_i$)。点群O，只有C_2、C_3、C_4对称操作，而O_h是由点群O加上反演中心而得到的($O_h = O \times C_i$)。最后一个T_d，是O_h的子群，或者，$T_d = T \times \{E, \sigma_d\}$。

图4-1a所示是确定某一物体点群的程序图。首先，可以根据是否有四个3次轴把立方点群单独分出来考虑，然后，再按这张程序图仔细考查所有其它点群的对称操作。

4-7b 国际符号 这里，循环点群的符号是n，n=1、2、3、4、6。如果有一个2次轴垂直于主轴，那么就在n后边加上数字2，得到n2。如果还有与这种2次轴不同的对角2次轴，就用符号n22(如622、32、422、222)。如果有镜面垂直于主轴n，点群符号就写成n/m(如$2/m$、$4/m$、$6/m$)。如果有一个或几个包含主轴n的镜面，点群符号就写成nm。如果还有与这种镜面不同的对角镜面，就用符号nmm(如$4mm$、$3m$、$6mm$)。如果既有竖直面又有水平面，那就也有2次轴，于是点群的完全符号就是$n/m2/m2/m$(如$4/m2/m2/m$、$6/m2/m2/m$)。不过，通常是使用简略符号n/mmm(如$4/mmm$、$6/mmm$)。附录4中，我们用熊夫利斯符号、国际符号和完全的国际符号列出了32种结晶学点群。实际上，从简略符号的对称操作，我们可以推导出完全符号的对称操作，这就是完全符号很不常用的原因。点群$\bar{4}$和$\bar{6}$的国际符号是不言自明的。$\bar{4}2m$表示这种点群有一个$\bar{4}$次轴，一个垂直于主轴的2次轴，一个包含主轴的镜面。$\bar{6}m2$也可作类似说明。最后，对于立方点群，在考查简略符号之前最好先看一看完全符号，并且把它们记住。

图4-1b所示是用国际符号表示的如何推出某个物体点群的程序图。它类似于图4-1a，尽管对于某种特定的点群，有时会觉得国际符号同图上所给的稍为不同，这是因为对称元素被缩写成简略形式并且没有按标准方向写出的缘故。

最后，应当强调指出，按照图4-1中不管那一种程序图，给出点群符号之后，我们就马上能知道它所有的对称操作。这正是点群符号精巧之处，就是说，我们可以立即导出它所含有的对称操作。(只要画一张有几个对称操作的极射赤面投影图，通常就能清楚地找出其它对称操作。不要忘记，对称操作数必定与极射赤面投影图上的一般点数相等。)

问　题

1．证明：由点群C_n导出点群C_{nh}时，如果n是偶数，则产生反演中心。这就是后来再用$C_n\times\{E, i\}$只能再导出两种不同的新点群的原因。当$n=1$和3时，这两种新点群为C_i和S_6(或$\bar{1}$和$\bar{3}$)。

2．$2\bar{2}2$、$\bar{3}/m2$和$43\bar{2}$是三种结晶学点群对称性的一般表示法。按照惯例这些点群的符号是什么？它们有什么共同点？

3．证明：空间点阵的点群一定是4-4d节所述11种中心对称点群的一种。

4．对于点群$\bar{4}2m(D_{2d})$和622(D_6)，写出其中一般点系的坐标。

5．指出下列情况属于何种点群：(a)水分子，(b)砖块，(c)八面体，(d)四面体，(e)螺旋桨，(f)书(不考虑其中的字)，(g)字母表中的每一个字母。

6．设有一个点对称性为$m3m(O_h)$的物体，沿[001]轴方向受力变形。形变物体的点群是什么？如果在[111]方向受力，那么形变物体的点群又是什么？如果把电场加在这两种形变物体上以消除反演中心，那么，这些物体又属于何种点群？

7．请严格地给**循环点群**下个定义，即根据产生的对称元素定义(提示：见Burns书第一章)。对于点群C_n和S_n，它们的母元素是什么？S_1和S_3相当于那两个点群？注意，在S_n中，当n是偶数时，群的阶h是n，而当n是奇数时，群的阶$h=2n$。

第五章 空间群的推导

5-1 引 言

根据人们的要求，可在不同程度的细节上对晶体进行描述。比如说，我们可以确定它究竟属于七种晶系中的哪一种，或者属于14种布拉非点阵中的哪一种，这样，我们就能知道晶体所属的晶系和点阵类型。如果我们希望深入一步，还可以问这种晶体属于32种点群的哪一种，这不仅能告诉我们晶系是什么，而且能告诉我们表述晶体宏观行为和性质的张量分量之间的关系。我们还可以通过对电子密度（或原子）空间分布的研究，更进一步地了解晶体。在前面几章中，我们已经讨论过晶体的点对称性和空间（或布拉非点阵）对称性。为了完全描述晶体（假定晶体是无限大的），我们还必须把两者结合起来，并且还要考虑到新出现的两种新的对称操作（我们将在下面讨论）。按这种方式确定的空间群，它所描述的就是无限大晶体的空间对称性。因此，所谓结晶学**空间群**就是能使三维周期物体（无限大晶体）自身重复的几何对称操作的集合。构成空间群的这些操作的集合一定构成数学意义上的群，而且一定包括初基点阵平移以及另外一些对称操作。

为了比较容易对对称操作的集合进行讨论，我们来考虑一个受到周期性边界条件限制的点阵。不难理解，如果我们考虑一个有限的一维点阵，其中阵点的标记为1、2、$\cdots n$、$n+1\cdots N$，那么，每进行一次平移对称操作就将使每一个标记为n的点移到$n+1$点的位置。我们可以将周期性边界条件写为

$$t_1 = t_{N+1},$$

这里t是平移量①. 这是一个模拟无限点阵的很有用的巧妙办法，它同样地适用于二维和三维点阵.

设N是有限点阵的对称操作数. 实际上，除了使一个单胞平移到每一个其它单胞的N个操作之外，还有使初基单胞所含实体变换到其本身的h个对称操作，这才是整个晶体的对称操作. 所以，空间群共有hN个对称操作，这是取h个操作和N个操作相乘所得到的集合. 其中有一组特殊的乘积无需多费力气就能区分出来，这就是h个对称操作与平移群恒等操作(即零平移)的乘积. 这h个对称操作称为**空间群的基本操作**. 而h个对称操作与初基点阵平移的其它乘积，称为**空间群的非基本操作**. 至于h个操作中的恒等操作与初基点阵平移相乘，得到的当然还是简单的平移对称操作. 由于这些非基本操作也是完全允许的对称操作，并且包含在hN个操作的集合之中，所以，它们总可以由基本操作与平移操作的乘积得到. 我们将在下面对这些概念作更充分的讨论. 不过，那时我们将会清楚地看到，究竟取哪些操作为基本操作，却常常是可以改变的.

全部空间群操作都可以很方便地用**赛兹算符**$\{R|\mathbf{t}\}$描述，这种赛兹算符由点操作R和平移操作$\mathbf{t}$定义. 这种算符对一般位矢的作用可以写为

$$\{R|\mathbf{t}\}\mathbf{r}=R\mathbf{r}+\mathbf{t}. \tag{5-1}$$

同前几章一样，R可能是某种真旋转、非真旋转或反映面，并且直接作用于位矢. 如果$\mathbf{t}$是一个任意的平移，和晶体的周期性不一定有关，那么，由方程(5-1)所定义的操作集合仍然构成一个群，称为**实仿射群**，而空间群则是它的子群. 按照下面的方法，我们很容易验证由方程(5-1)所定义的操作集合的确构成一个群. (参

① 原文误为单位平移，已改正.——译者注.

阅4-1节关于群的定义。)

(i) 考虑集合内任意两个操作$\{R|\mathbf{t}\}$和$\{S|\mathbf{u}\}$相乘，有

$$\{R|\mathbf{t}\}\{S|\mathbf{u}\}\mathbf{r}=\{R|\mathbf{t}\}(S\mathbf{r}+\mathbf{u})=RS\mathbf{r}+R\mathbf{u}+\mathbf{t}=\{RS|R\mathbf{u}+\mathbf{t}\}\mathbf{r}. \tag{5-2}$$

于是我们可以看出，由于$R\mathbf{u}$仍然是一平移，所以任何两个操作算符之积仍然是集合中的一个操作算符.

(ii) 显然有一个恒等元素，按国际符号和熊夫利斯符号分别为$\{1|0\}$或$\{E|0\}$.

(iii) 逆算符$\{R|\mathbf{t}\}^{-1}$就是$\{R^{-1}|-R^{-1}\mathbf{t}\}$,因为仿照方程(5-2)可以证明:

$$\{R|\mathbf{t}\}\{R^{-1}|-R^{-1}\mathbf{t}\}=\{1|0\}. \tag{5-3}$$

(iv) 根据方程(5-2)中的组合规律，可知它也遵从结合律.

这四条结论证明，由方程(5-1)定义的操作集合确实构成一个群. 我们将看到，在研究各种不同的空间群时，方程(5-1)确实是很有用的. 此外，我们还要记住，对于任何晶体，它的点阵都可以用赛兹算符$\{1|\mathbf{t}_n\}$描述，或者按熊夫利斯符号写为$\{E|\mathbf{t}_n\}$，其中$\mathbf{t}_n=n_1\mathbf{a}+n_2\mathbf{b}+n_3\mathbf{c}$，这里$\mathbf{a}$、$\mathbf{b}$、$\mathbf{c}$为方程(2-1)的初基点阵平移矢量.

我们将要看到，在某些空间群的对称操作中，与旋转或反映相结合的可能是一个比初基点阵平移较小的平移$\boldsymbol{\tau}$. 这样的一些对称操作，我们称之为滑移操作或螺旋操作. 由此，导致空间群的两大分类——点式空间群(Symmorphic space group)和非点式空间群(Nonsymmorphic space group). 如果空间群可以由全部作用于同一个公共点上的对称操作完全确定，而其中不含有任何一个比初基平移还要小的平移$\boldsymbol{\tau}$，那么，它就称为**点式空间群**. 反之，如果对于任一选定的原点来确定空间群，其中必须至少有一个含有平移$\boldsymbol{\tau}$的操作，那么，这样的空间群就称为**非点式**

空间群．后面这种类型的操作，习惯上称为螺旋操作或滑移操作（参阅描述空间群 $P2_12_12_1(D_2^4)$ 那一节末尾部分的讨论）．不过，我们在5-2节和5-5节将会看到，螺旋操作和滑移操作也可以是点式空间群中的对称操作，因为它们可以由点式操作和平移操作适当组合而产生．

5-2　点式空间群

我们可以想到，为了导出这种点式空间群，只要将32种点群和14种布拉菲点阵直接组合起来就行了．这就是说，每一种点群都可以同此种晶类所可能有的布拉菲点阵P、I、F或C相组合．现在，让我们更严格地考究一下这个概念，看一看那么多的空间群是如何导出的．我们将要看到，由此导出的点式空间群，在总数为230种空间群中占73种．这些点式空间群也是我们推导非点式空间群的出发点．在5-4节、5-5节和5-6节中，当我们处理各种对称操作时，就将看到为什么要这样做以及要怎样做，在那里我们概略地介绍了推导全部空间群的方法．

作为如何推导点式空间群的一个例子，我们来考虑正交P点阵的情况(参阅附录 3)．现在，任取一个具有某种正交点群对称性的物体，以合适的取向把它放到一个阵点上(实际上，由平移对称性，它也就被放到每个阵点上)．例如，假定我们从一个点对称性为$mm2(C_{2v})$的物体出发．这个物体可能是附录 5 中画出的一个形态图，或者是按照附录 5 中$mm2(C_{2v})$极射赤面投影图排列的原子集团．如果物体是由排列起来的原子或分子组成，那么，把它放到点阵上，就得到我们通常所说的**晶体结构**．在这里，我们必须留心一下，这种对称性为$mm2(C_{2v})$的物体究竟应该怎样放到点阵上．很明显，如果我们希望每个阵点都具有正交对称性，那么，放置物体时就必须使它的镜面和 2 次轴沿着单胞轴方向．

这样导出的晶体结构，才会既有平移对称性又对**任何一个**阵点都有点对称性$mm2(C_{2v})$。必须这样做的原因就在于：这两种类型的对称操作全部是描述整个晶体结构对称性的基本操作。

在图5-1a中，我们给出了如何用图解法描述空间群的一个例子。图中画出了单胞的轮廓，原点选在左上角。像通常一样，我们采用**右手规则**，a轴指向页底，b轴向右，c轴从页面出来(与整个国际表中所采用的规则相同)。按照第一章讨论过的同样方法，

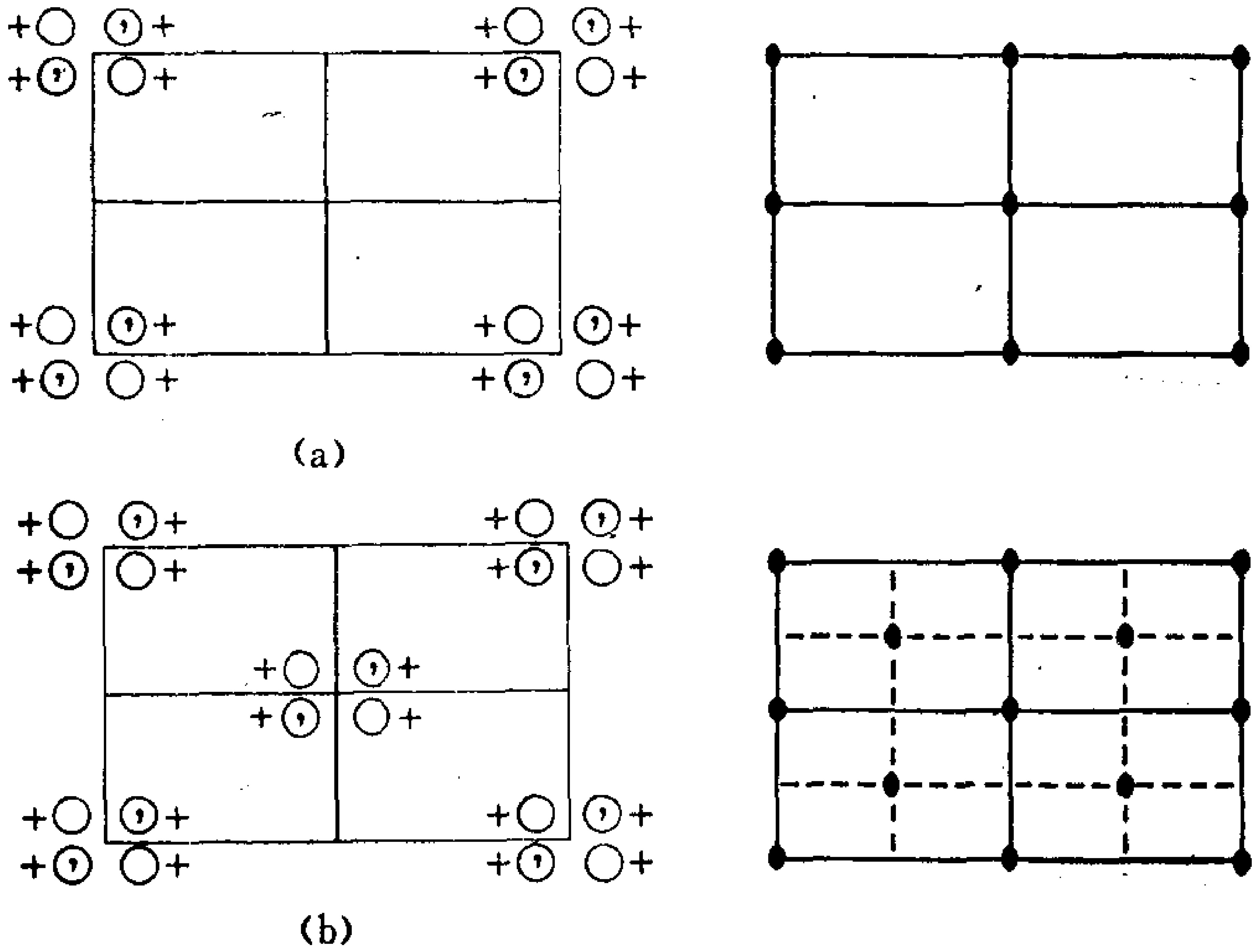


图5-1 正交晶系的两种空间群

我们在左边的图中，用圆圈的排列表示出每一个阵点上对称性的作用结果。在这个例子中我们可以看出，圆圈的这种排列具有由四个操作1、2[001]、m[100]、m[010](E、C_2、σ_v、σ_v')构成的对称性$mm2(C_{2v})$。图上的这些圆圈所代表的就是将对称操作作用于任意一个一般点(x，y，z)的结果，这个一般点就是方程(5-1)中的矢量r．由此得到的对称等效位置就称为**一般等效位置**．这里，我们要再次强调指出，每个圆圈既可以代表晶体中的单个原

子，也可以代表原子集团。在右边的图上，我们给出了对称元素本身的配置，这些对称元素是用附录 6 给出的惯用符号表示的。从这个图我们看到，在原点上有一个沿c方向的 2 次轴和两个镜面(用粗线表示)。通过平移对称操作$\{1|\mathbf{a}\}$、$\{1|\mathbf{b}\}$和$\{1|\mathbf{a}+\mathbf{b}\}$，我们得到其它非原点位置的同样圆圈排列和对称元素配置，如图所示。值得注意的是，从这些点对称操作和平移对称操作的组合，引出了一个重要的结果，即，出现许多新的然而是非基本的对称操作。实际上，在整个这一章中我们都经常看到此种情况。现在，我们看到的是这些 2 次轴之间的中点上，又出现另一些 2 次轴。对于镜面，也有类似情况(见第三章的问题 1)。我们可以用国际符号将此种空间群表示为$Pmm2$，此处，P代表初基点阵，$mm2$代表这种空间群的其它**基本操作**。这意味着，根据这种点群符号$mm2$，我们就能找到此种情况下的上述四种基本对称元素。但是，导出的非基本操作，即此时附加的 2 次轴和镜面，在符号中则没有表示出来。(这种空间群的熊夫利斯符号是C_{2v}^1，它清楚地表示出在推导这种空间群时所用到的点对称性，然而它没有再明确告诉我们任何别的东西，这是由于在这种符号中特定的空间群仅只用角标区分之故。)

现在，再回到正交P点阵，我们还可以加进点对称性为 222 (D_2)或mmm(D_{2h})的适当取向的物体。如果我们这样做了，就会又导出两种不同的空间群，它们的对称操作可以分别用$P222$或$Pmmm$完全描述。这两种空间群的图解也可以象图5-1a一样作出。从这些例子我们看到，某些空间群的推导并不是困难的。

按照同样方法，我们还可以考虑一个正交底心C点阵，再加上一个点对称性为$mm2$(C_{2v}) 的合适取向的物体。这时，相对于任何阵点来说，整个晶体结构的点对称性也是$mm2$(C_{2v})。所以，这种空间群的符号是$Cmm2$，其中C代表点阵类型，其余的符号则

表示其它基本对称操作，显然，这与$Pmm2$中的情况相同。图5-1b表示的是这种空间群的俯视图。容易看出，这种C心是在(a+b)/2位置。事实上，如果没有这个心，空间群$Cmm2$就将转换成$Pmm2$。从图上我们还可以看到新导出的其它非基本对称操作，其中包括用虚线表示的滑移面。这些将在本章的后面讨论，但我们要指出，它们都是由点对称性$mm2(C_{2v})$和平移对称性组合而产生的。它们并不是空间群的基本对称元素。

仿照上面的讨论，我们立刻可以看出空间群$C222$和$Cmmm$是如何导出的，并且，用同样方法将I和F点阵与三个正交点群结合，又可以导出另外一些正交晶系的空间群。结果是，对于正交晶系，如果我们把$mm2$、222、mmm与四种布拉菲点阵P、C、I、F组合，就得到$3\times4=12$种不同的空间群。这种推导过程完全可以推广到其它晶系的空间群。于是，在三斜晶系中，由于有一种布拉菲点阵P和两种点群$1(C_1)$和$\bar{1}(C_i)$，所以给出两种空间群。它们的符号是$P1$和$P\bar{1}$。同样，在单斜晶系中，由于有两种布拉菲点阵P、B和三种点群$2(C_2)$、$m(C_{1h})$、$2/m(C_{2h})$，所以给出六种空间群，它们的符号是$P2$、Pm、$P2/m$、$B2$、Bm、$B2/m$。依此类推，把这种方法依次用于七种晶系，共计可以得到66种空间群。不过，如果再考虑一下点群元素与布拉菲点阵之间的取向关系，我们又能得到另外一些空间群。例如，在正交晶系中，A心、B心和C心的点阵是彼此等价的。可是，当我们把这些点阵与点群$mm2(C_{2v})$组合时，沿c方向的2次轴既可能垂直于有心面，也可能平行于有心面。前一种情况得到的是C面心，后一种情况得到的是A面心和B面心。对于这两种情况，由于2次轴垂直于有心面和平行于有心面在物理上互不相同，所以导出不同的空间群$Cmm2$和$Amm2$。就这样，由于考虑到这种点对称元素相对于布拉菲点阵的取向关系，我们又得到七种空间群，从而最后

得出73种点式空间群．在表5-1中，我们用国际符号列出了这73种点式空间群．这些符号的确切含意下一步会更清楚，不过，根据现在的讨论，这些符号的含意也是相当明确的．在表5-1中，带星号的是附加的七种空间群，它们是考虑了点群对称元素相对于布拉菲单胞不同取向而导出的．

表5-1　73种点式空间群

晶系	布拉菲点阵	空间群
三斜	P	$P1$、$P\bar{1}$
单斜	P	$P2$、Pm、$P2/m$
	B或C	$B2$、Bm、$B2/m$(第一种定向)
正交	P	$P222$、$Pmm2$、$Pmmm$
	C、A或B	$C222$、$Cmm2$、$Amm2^*$、$Cmmm$
	I	$I222$、$Imm2$、$Immm$
	F	$F222$、$Fmm2$、$Fmmm$
四方	P	$P4$、$P\bar{4}$、$P4/m$、$P422$、$P4mm$、$P\bar{4}2m$、$P\bar{4}m2^*$、$P4/mmm$
	I	$I4$、$I\bar{4}$、$I4/m$、$I422$、$I4mm$、$I\bar{4}2m$、$I\bar{4}m2^*$、$I4/mmm$
立方	P	$P23$、$Pm3$、$P432$、$P\bar{4}3m$、$Pm3m1$
	I	$I23$、$Im3$、$I432$、$I\bar{4}3m$、$Im3m$
	F	$F23$、$Fm3$、$F432$、$F\bar{4}3m$、$Fm3m$
三方	P	$P3$、$P\bar{3}$、$P312$、$P321^*$、$P3m1$、$P31m^*$、$P\bar{3}1m$、$P\bar{3}m1^*$
(菱形)	R	$R3$、$R\bar{3}$、$R32$、$R3m$、$R\bar{3}m$
六方	P	$P6$、$P\bar{6}$、$P6/m$、$P622$、$P6mm$、$P\bar{6}m2$、$P\bar{6}2m^*$、$P6/mmm$

在我们继续讨论之前，应该先提出一个似乎难以捉摸但却重要的问题．在这一节开始的推导过程中，我们已经注意到是把具有正交点群的物体放在正交点阵的阵点上．这时，物体和点阵都有同一种晶系的对称性．这种方法是正确的．但我们一定会想到一个问题：怎见得这种方法是对的呢？例如，我们可不可以把只具有点对称性1（C_1）的物体放在立方晶系的布拉菲点阵上呢？反之，我们又可不可以把具有点对称性$m3m$（O_h）的物体放在三斜

晶系的布拉菲点阵上呢？

对这两个问题的回答是否定的．原因是：在物理上，与立方布拉菲点阵相容的力，可以相对于某一个阵点展开成具有立方对称性的球谐函数的组合．因此，在立方布拉菲点阵上，物体必须有立方的点对称性．同理，对于三斜布拉菲点阵，与其相容的力可以对具有三斜对称性的阵点展开，因此，这些力一定趋向于使高对称性物体畸变而具有三斜的点对称性．（不过，我们要经常记住，畸变可能很小，难于实验观察．）

5-3 非点式操作

我们在前面说过，至少必须有一个非初基平移 τ 来描述的空间群才称为非点式空间群．现在，如果我们引入这种非点式操作，就能找到 157 种非点式空间群．这些与73种点式空间群加在一起，就得到全部 230 种空间群．

现在，我们先稍为详细地讨论一下这样一个问题，即，当我们将旋转和反映与非初基平移组合而产生所谓螺旋操作和滑移操作时的情况．这些对称元素依次称为**螺旋轴**和**滑移面**．

非点式操作可以很方便地相对于某一原点用赛兹算符 $\{R|\tau\}$ 表示成

$$\{R|\tau\}\mathbf{r}=R\mathbf{r}+\tau. \tag{5-4}$$

这里，操作R的矩阵先对位矢$\mathbf{r}$ 操作，随后作非点式平移τ．这种非点式平移τ是单胞的**分数**平移，而对于点式操作则有$\tau=0$．

现在，我们来依次讨论这两种非点式对称操作．

5-3a 螺旋操作 螺旋操作是一种对称操作，它是由真旋转与平行于旋转轴的非初基平移结合而成的，这时的旋转轴就称为螺旋轴．在这种联合操作中，两种操作进行的顺序是不重要的，因为$R\mathbf{r}$和τ符合加法交换律．

我们先来考虑螺旋操作的旋转部分。这时，旋转 R独立地作用于一个一般位矢r而与平移无关。由于这些位矢虽然各有其大小和方向，但有共同的原点，所以，在晶体中非点式操作涉及的真旋转部分也像点式操作一样，只允许有1、2、3、4、6五种。这是一个很重要的结论，因此，我们需要比较详细地说明一下。

(i) 参阅图5-2，我们考虑A点。在这一点上，有一个垂直于纸面的螺旋轴，它把标记为"+"的圆圈变换到标记为"τ+"的圆圈。这种对称操作是$\{n|\tau\}$，因此，两个圆圈之间的投影角是$360°/n$，如图所示。

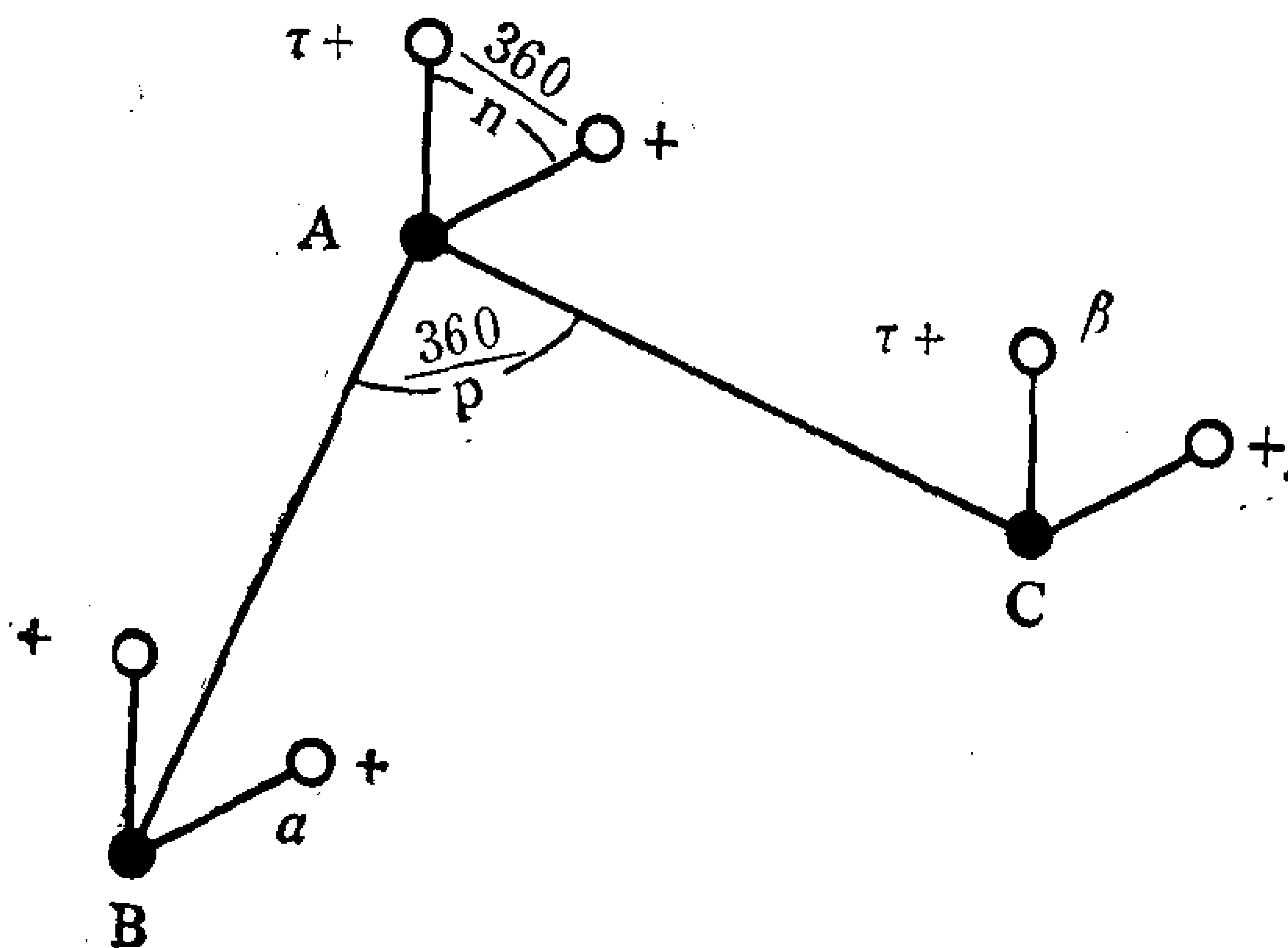


图5-2 一般螺旋操作的结果。

(ii) 我们再考虑对点阵的影响。根据平移对称性，在阵点B和阵点C附近，也有同样的圆圈排列，这也示于图中。在选取这些阵点时，使它们都与阵点A等距离，这在每种晶系中总是可以做到。对于特定的晶类，正如2-3节讨论过的，角BAC受到限制。这些限制条件可以用点阵的对称操作$\{p|0\}$表示，此处$p=1$、2、3、4、6，即角$BAC=360°/p$。这样的角也表示在图上。

(iii) 现在再考虑A点的操作$\{n|\tau\}$。如果我们要求这种操作

是晶体的对称操作，那么，它就必须能使整个晶体复原。这种操作把用“+”标明高度的圆圈α变换到用“τ+”标明高度的圆圈β，它在纸面上造成一个投影角$\alpha A\beta=360°/n$。然而，点阵的对称操作使这个投影角$\alpha A\beta=360°/p$。所以，如果我们要求螺旋操作是晶体的对称操作，那么n就必须等于p。这表明，与单胞轴和轴间角配置状态相关的对于真旋转所存在的限制，对于螺旋轴也一定存在。

还有一个问题也要弄清楚，即，选用的旋转会对τ值产生影响。这一点可以如下证明。考虑一个n次螺旋操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，用它对位矢$\mathbf{r}$进行n次操作。正如在真旋转中所遇到的情况一样，结果一定是把被作用的物体转过整整一周360°。然而，与真旋转不同，物体还要沿着转轴移动。一般说来，移动量总是单位点阵平移的整数倍N。于是，我们可以写成

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}^n=\{1|\mathbf{t}_N\}=\mathbf{t}_N. \tag{5-5}$$

把$\{R|\boldsymbol{\tau}\}^n$具体写出来，有

$$\begin{aligned}\{R|\boldsymbol{\tau}\}^n\mathbf{r}&=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\{R|\boldsymbol{\tau}\}\cdots\{R|\boldsymbol{\tau}\}\{R|\boldsymbol{\tau}\}\mathbf{r}\\&=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\{R|\boldsymbol{\tau}\}\cdots\{R|\boldsymbol{\tau}\}(R\mathbf{r}+\boldsymbol{\tau})\\&=\{R|\boldsymbol{\tau}\}\{R|\boldsymbol{\tau}\}\cdots(R^2\mathbf{r}+R\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\tau}).\end{aligned} \tag{5-6a}$$

由于平移$\boldsymbol{\tau}$是沿着旋转轴方向，所以$R\boldsymbol{\tau}$等于$\boldsymbol{\tau}$。因此，把方程(5-6a)继续推演下去，就化简成

$$\{R|\boldsymbol{\tau}\}^n\mathbf{r}=R^n\mathbf{r}+n\boldsymbol{\tau}=\{R^n|n\boldsymbol{\tau}\}\mathbf{r}. \tag{5-6b}$$

于是，从方程(5-5)和(5-6b)，我们看到

$$\{1|\mathbf{t}_N\}=\{R^n|n\boldsymbol{\tau}\}. \tag{5-6c}$$

换句话说，作了n次旋转操作之后，得到由$\mathbf{t}_N$表示的一倍或几倍单胞的平移。于是我们看到，每一次的平移量是一个或几个单位重复距离的$1/n$倍。这一点，在下面的讨论中将会看得更清楚。

在图5-3所示的例子中，我们看到的是一个4次螺旋轴，它

每一次旋转使r转过90°，然后再作c/4的平移τ。

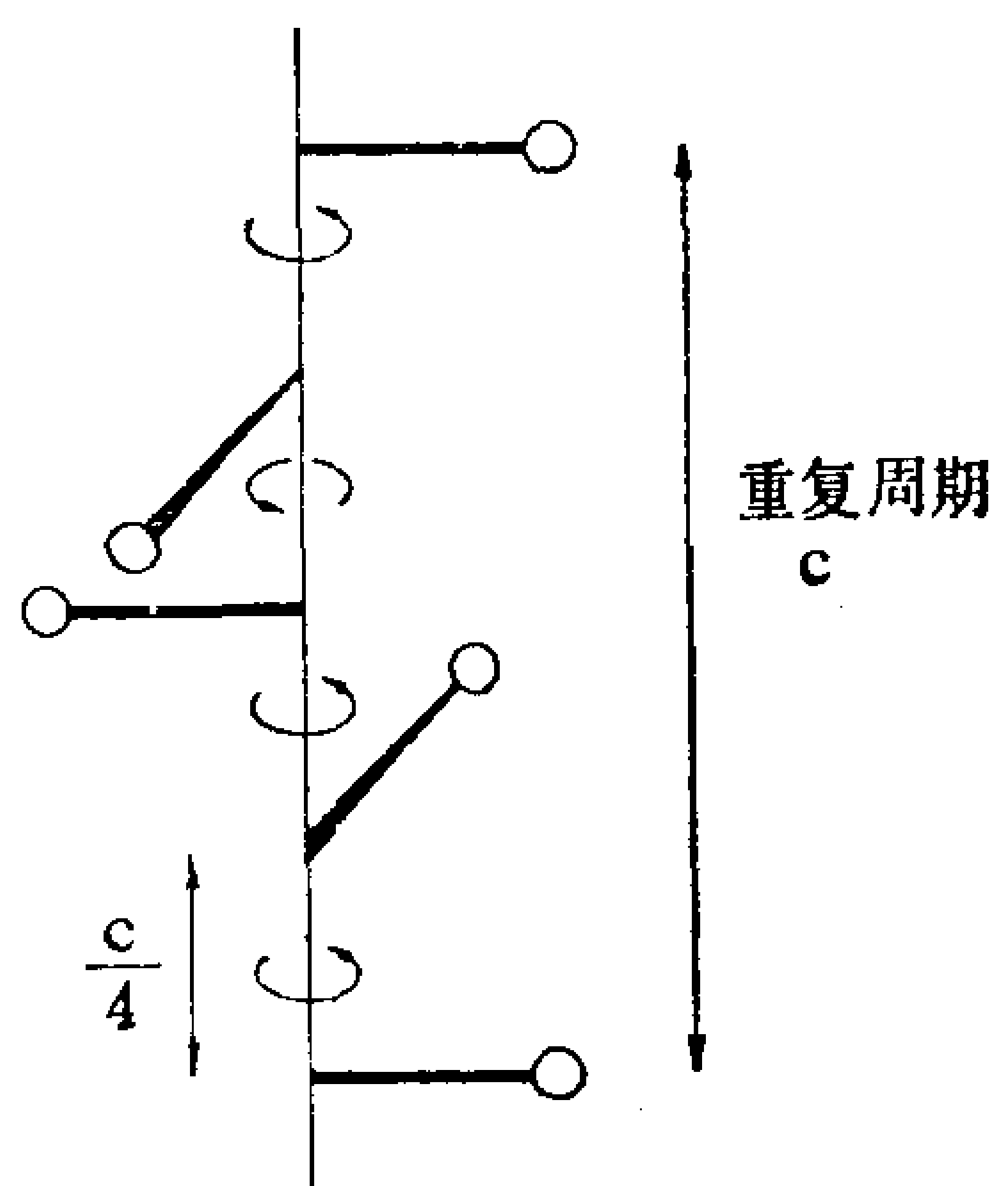


图5-3 螺旋操作A_{4_1}。

图5-4中标记为4_1的图，是这种螺旋轴惯用的沿c轴的俯视图。一个在(x, y, z)位置的一般点，由标记为4_1的螺旋轴作第一次螺旋操作，变换到$\left(-y, x, \frac{1}{4}+z\right)$。第二次螺旋操作$4_1^2$又把这个点变换到$\left(-x, -y, \frac{1}{2}+z\right)$。第三次螺旋操作$4_1^3$又把它变换到$\left(y, -x, \frac{3}{4}+z\right)$。最后，第四次螺旋操作$4_1^4$，把这个一般点从投影看来转回到出发位置，但沿c方向平移了一个单位的重复距离。注意，在表示螺旋轴时我们使用了脚标。按国际符号，螺旋轴对称操作是表示为R_q，其中平移的分数单位是q除以旋转R的阶次n。

我们再来考虑图5-4所示的4_2操作情况。这时，每次操作转过的角度是$2\pi/4=90°$，一般点沿c轴方向平移的距离是(2/4)c。所以，起始点(x, y, z)被4_2变换到$\left(-y, x, \frac{1}{2}+z\right)$。然后，$4_2^2$操作又把这个点变换到($-x$, $-y$, $1+z$)，根据平移不变性，这个点与($-x$, $-y$, z)点等同。第三次螺旋操作$(4_2)^3$，导出位于$\left(y, -x, \frac{3}{2}+z\right)$的点，同样根据平移不变性，这一点与$\left(y, -x, \frac{1}{2}+z\right)$等价。最后，进行第四次操作$(4_2)^4$，得到($x$, y, $2+z$)点，再根据平移不变性，这一点与起始点等价。值得注意的是，

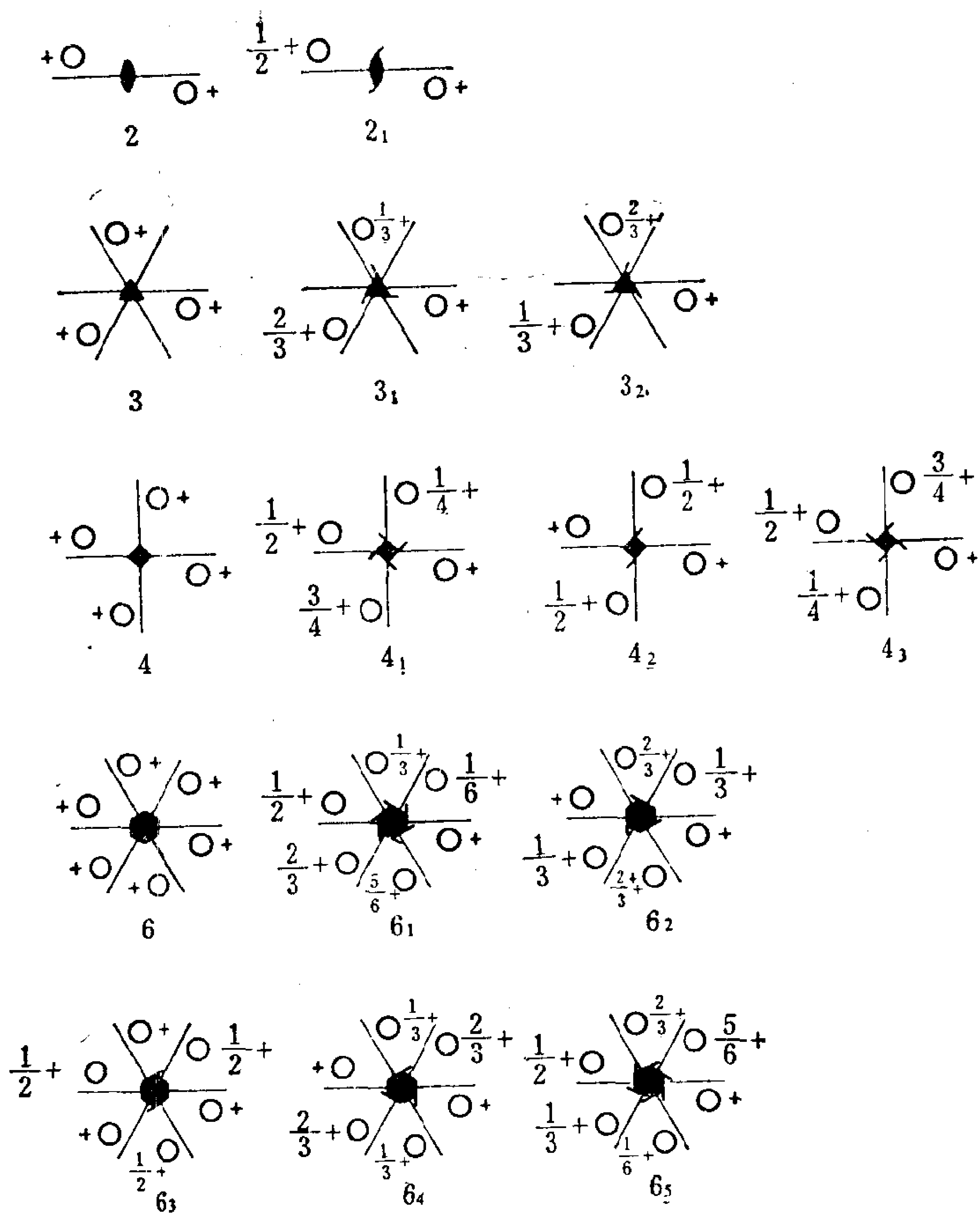


图5-4 所有可能的结晶学螺旋操作(引自McKie *and* McKie)。

这个操作进行四次，相应的总位移是两个单位的重复距离。于是，由方程(5-6c)所给出的基本平移，就等于 2 个重复单位总平移的 $\frac{1}{4}$，即沿 c 轴方向的平移是$\frac{2}{4}=\frac{1}{2}$。

现在，究竟有哪些可能的螺旋轴，应该比较清楚了。总起来说，一共有11种螺旋轴：

2_1、3_1、3_2、4_1、4_2、4_3、6_1、6_2、6_3、6_4、6_5，这些都表示在图5-4中。

螺旋操作作用于一般点(x, y, z)的结果是很容易求出的，如方程(5-4)所示，先把由附录1查出的旋转矩阵R作用于(x, y, z)，然后再加上相应的平移τ. 例如，我们取[001]方向的3_2，

$$3_2[001]=\left\{3[001]|\tau\left(0,\ 0,\ \frac{2}{3}\right)\right\}, \tag{5-7a}$$

其中矢量$\tau\left(0,\ 0,\ \frac{2}{3}\right)$表示a方向和b方向的平移是零，c方向的平移是$\left(\frac{2}{3}\right)$ c。现在，将它作用于位矢 r，得

$$\left\{3[001]|\tau\left(0,\ 0,\ \frac{2}{3}\right)\right\} \mathbf{r}=3[001]\mathbf{r}+\tau\left(0,\ 0,\ \frac{2}{3}\right), \tag{5-7b}$$

表示成矩阵形式，则为

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -y \\ x-y \\ \frac{2}{3}+z \end{pmatrix} \tag{5-7c}$$

所以，一般点(x, y, z)经$3_2[001]$操作得到点

$$\left(-y,\ x-y,\ \frac{2}{3}+z\right).$$

与第一章中对称元素情况一样，这些新的对称元素在图上也用惯用符号表示。这些符号都已列在附录6和图5-4中。

5-3b 滑移面 正因为我们刚刚讨论了真旋转同平移的组合，由此导出了螺旋轴，我们自然还要试一试用同样的方法来讨论非真旋转同平移的组合。结果证明，只有一种非真旋转可以同平移组合产生新的对称操作，这种非真旋转就是$\bar{2}$或m。(见问题3.)所以，唯一的适当组合是反映加平移，给出的对称元素称为**滑移面**。不过，晶体中有三种不同类型的滑移面，即**轴向滑移**、

对角线滑移和“**金刚石**”**滑移**. 在所有滑移中，都是对平面进行反映后再平移单胞周期的某一分数距离. 在这里，两步操作的先后次序也是不重要的. 现在，我们就来依次讨论这三种类型的滑移面.

在轴向滑移中，平移矢量τ平行于反映面，大小是单胞轴长的一半. 按照进行平移的轴向，我们把轴向滑移分为a滑移、b滑移和c滑移. 至于伴随这种平移的反映面，可以是ab、bc、ca中的某一个平面. 确切地说，究竟哪一个平面包含在某个一定的轴向滑移之中，这与所考虑的空间群有关，通常由空间群符号可以弄清楚这一点. 在下一节中我们将要讨论这个问题.

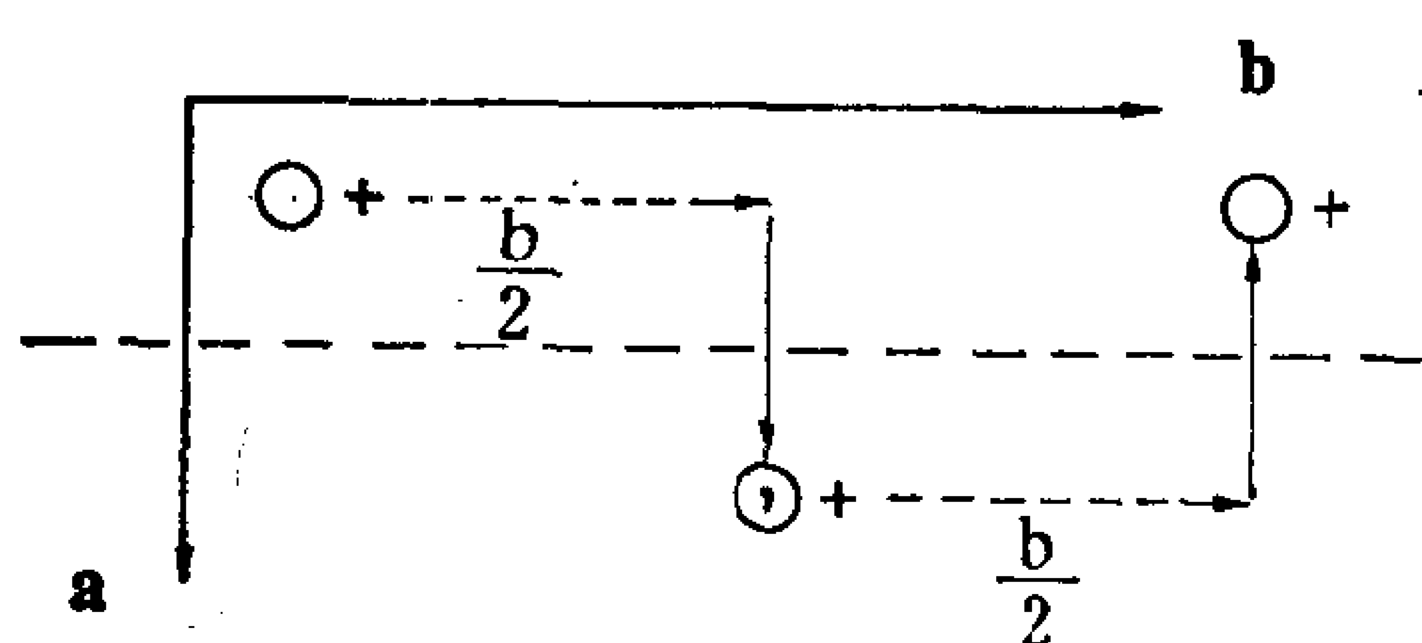


图5-5 b滑移操作.

作为轴向滑移的一个例子，图5-5所示是一个反映面垂直于a轴的b滑移. 同反映操作一样，滑移操作产生原来物体的对形体，所以在图中用加逗点的圆圈表示. 按照我们在螺旋轴中同样的方法，可以用方程(5-4)求出一般点经过轴向滑移操作之后的分数坐标，例如，对于这个b滑移，假定镜面在$x=0$处，我们得到

$$\left\{m[100]|\tau\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}\mathbf{r}=m[100]\mathbf{r}+\tau\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right) \tag{5-8a}$$

$$=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\ \frac{1}{2}\\ 0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\ \frac{1}{2}+y\\ z\end{bmatrix}, \tag{5-8b}$$

所以，$(x,\ y,\ z)$点被变换到$\left(-x,\ \frac{1}{2}+y,\ z\right)$. 注意，轴向滑

移中的反映面不可能与滑移方向垂直。例如，如果你试着画一个反映面垂直于a的a滑移图形，你就会发现，结果是一个一般的点式镜面操作。

第二种滑移操作是**对角线滑移**，通常称为n滑 移，它包 括两个或三个方向合成的平移。一般说来，平移是(a+b)/2、(b+c)/2或 (c+a)/2。但是，在四方晶系和立方晶系中，n 滑移也可能包括(a+b+c)/2的滑移(见本章末尾的问题9)。需要指出的是，在n滑移操作中(以及在后面讨论的d滑移中)，滑移方向可能有一个垂直于反映面的分量。这种情况只在 四方晶系和 立方 晶系 中出现。

图5-6所示是反映面垂直于c的n滑移。这里，点(x, y, z)平移了(a/2)+(b/2)后再对滑移面反映。利用 方程 (5-4)，我们可以把这种滑移操作写成(假定滑移面在$z=0$处)：

$$\left\{m\,[001]\,|\,\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}\mathbf{r}=m[001]\,\mathbf{r}+\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right) \tag{5-9a}$$

$$=\begin{vmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{vmatrix}\begin{vmatrix}x\\ y\\ z\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}\frac{1}{2}\\ \frac{1}{2}\\ 0\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}\frac{1}{2}+x\\ \frac{1}{2}+y\\ -z\end{vmatrix} \tag{5-9b}$$

于是，通过这个操作，点(x, y, z)变换到$\left(\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ -z\right)$。正如前所述，一旦知道所研究的是哪一种$n$滑移，列矢$\tau$也就知道了。而“$n$”在空间群符号中的位置，则决定它的反映 面和 平移方向。后面，当我们详细讨论空间群时，还要同轴向滑移一起来讨论这个问题。

最后一种滑移是**金刚石滑移**或**d 滑移**。在这种滑移中，平移

是四方和立方晶体中的(a±b)/4、(b±c)/4、(a±c)/4或(a±b±c)/4。对于这种d滑移的一般说明也和其它滑移一样。这里，我们暂时不再作更详细介绍，而在后面所举出的空间群例子中遇到时再讨论。这是因为，d滑移比较复杂，只有结合具体的例子来讨论，才最容易理解。

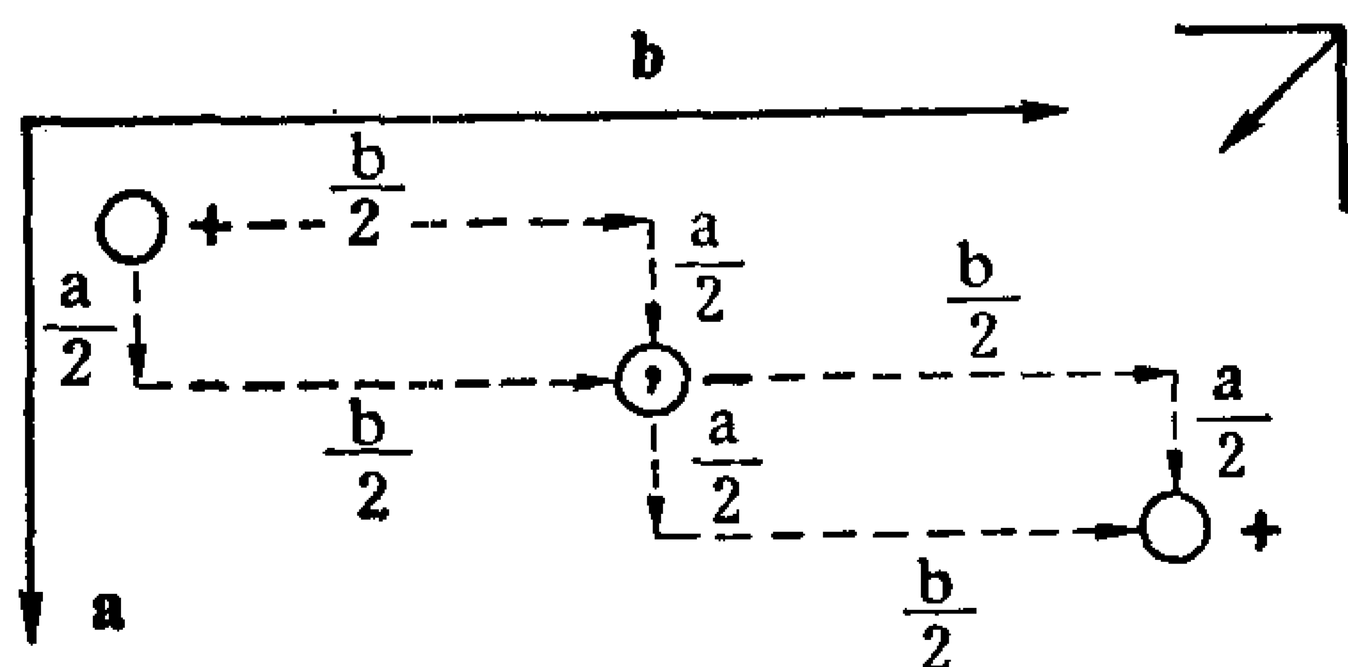


图5-6 n滑移操作。

在附录6中，我们对各种滑移操作以及它们的符号作了适当的总结。

5-4 空间群的点群和一般等效位置

在着手讨论某些空间群的例子之前，我们先来讨论为了说明空间群最少必须多少操作的问题。在5-1节中，我们曾把这些操作称为空间群的基本操作。下面将看到，从这些基本操作如何导出一般等效位置的具体数目。在6-6节中，我们还将基于空间群理论，讨论并证明关于这个问题的群论解释。在读了以下讨论之后，这种比较数学化的倾向，可能使我们想早一点看看那一节。

空间群的点群 G_p 通常简称为点群，它被定义为：当空间群的全部平移 $\mathbf{t}_n$ 以及 τ 都等于零时所得到的操作集合。所以，G_p 具有$\{R|0\}$形式的操作。**很明显，在一般情况下，G_p 的操作不是空间群G的对称操作**。例如，假定4_1，即$\left\{4|\tau\left((0,\ 0,\ \frac{1}{4}\right)\right\}$是$G$的对称操作，那么由它所得到的$G_p$的操作就是$\{4|0\}$，显然，它不再是空间群的对称操作。这样一来，人们可能会问，这个定义还有什么用处呢？其实，这个概念极其有用，它实际上是理解空

间群的基础。

初基点阵平移也是空间群G的对称操作集合的一部分。这些平移$\{1|\mathbf{t}_n\}$的集合也构成一个群，我们称它为T群。因为点阵是无限的，所以T是无限群。由于G包括T，所以G群也是无限群。至于组成G的其它对称操作，则可以写成$\{R_i|\tau_i\}$的形式。为了清楚起见，这里加了脚标i。如果我们设想，用属于T的全部初基点阵平移操作来除G，那么，这样得到的结果通常就称为“关于平移群T的G的**商群**”。这个商群用G/T表示，它已不再是无限阶的。但是，尽管如此，G/T确实还是一个数学意义上的群，不过它只有h个数目不太多的对称操作而已，这里，h的最大值是48。这些操作就表为$\{R_i|\tau_i\}$形式，其中i从1到h，每个i值对应于一个对称操作。与商群有关的最重要方面的内容是，G/T的对称操作和G_p的对称操作之间具有同形性，即一一对应关系。这表明G_p的操作也构成一个群，我们可以证明它是由$\{R_i|0\}$给出的32种点群之一，此处，$i=1$到h。因此，为了将空间群的**基本对称操作**表示出来，我们所需要的除了那些非常繁琐的T群平移操作之外，只需要h个操作。至于空间群的其余对称操作，都可以由这h个操作和T群的平移操作相乘得到。这样一来，当我们弄清楚空间群的点群操作之后，也就知道了R_i是什么，剩下来还需要弄清楚的就只是那些与此相对应的分数平移了。这方面的许多例子，我们将在下一节讨论。

描述空间群的另一个非常有用的方法是用**一般等效位置**。这些等效位置是从一个一般起始点(x, y, z)出发，用h个对称操作$\{R|\tau\}$作用于它而得到的。（为了符合一般实际的做法，我们在这里去掉了脚标。）于是，一般等效点系由h个位置组成，空间群的任何一个基本或非基本对称操作对这一组位置进行操作，将不会再产生新的位置。当然，我们总可以应用平移对称操作，把

这h个位置集拢到某个方便的原点周围.

我们应该注意，在国际表中，如果布拉菲点阵是初基的，底心或体心的，按六角轴取菱形的，或者面心的，我们就会发现所给出的一般等效位置数目依次是h、$2h$、$3h$或$4h$. 这是因为，在国际表中使用的是惯用的复式初基单胞.（附录3给出了这些单胞的图示.）但是，我们不要忘记更基本之点：在任何点阵的初基单胞中，仅只有h个一般等效位置，它们对应于h个对称操作$\{R|\tau\}$.

我们还应该注意，只要给出点阵类型(P、C、F、I)和一组h个一般等效位置，我们就可以完全描述空间群. 这里，h个一般等效位置使我们知道了G/T的全部对称操作，从而知道了晶系等等，而点阵类型使我们知道了T的全部对称操作.

5-5 空间群

我们现在可以用讨论过的对称操作来讨论空间群了. 要做到这一点有许多种方法，或者画出适当的空间群俯视图，或者用数学方法. 我们要采用的方法就包括这两种. 其实我们将看到，采用前几章讨论过的矩阵算符，就可以阐明取自国际表的空间群俯视图. 我们必须给以解释的主要有两点：一个是一般等效位置的坐标，另一个是相对于特定原点的全部对称元素及其位置，包括基本的和非基本的. 我们将要看到，所有这些只从空间群的国际符号就都能得到. 方法是：首先考虑在上一节中已经讨论过的空间群的点群，确定基本对称操作的数目h. 由此，我们自然也知道了初基单胞中的一般等效位置的数目.（但必须注意，由于国际表采用了布拉菲惯用单胞，因而此种单胞与初基单胞相比，其中一般等效位置的数目按一定的倍数增多了.）如果这样做了，然后，我们就从所给的空间群例子中挑出某些特征，并试着用矩阵

算符的方法来解释它们．我们将要看到，只要利用赛兹算符和附录1中的矩阵，就能确定一般等效位置的全部坐标，并且在这样做的过程中，还能找出在空间群符号中所没有的其它对称元素以及它们的位置．所有这些也都可以通过纯粹的作图法完成，这正是大多数结晶学家推导某个具体的空间群时所用的方法．但我们认为用某种数学公式进行推导，同样是很有用的方法．这种方法的好处就在于，它使推导空间群的过程更主动更精确，并且常常对各种对称操作之间的关系能给出更深入的了解．在这一节中，我们不打算做空间群的实际推导．在5-6节中，我们将介绍费德罗夫和熊夫利斯是如何推导空间群的．不过，我们也不打算去重复这种推导，而是选几个有代表性的空间群的例子，每一个例子都有我们认为值得详细讨论的某些特征．在读了那一节之后，只要给出空间群的国际符号．读者应能推导出任何一种空间群的全部一般等效位置和对称元素，令人惊异的是，一个简单的符号就可以充分描述空间群的**全部**特征，这正是特别突出的成功之处．在另一方面，空间群的熊夫利斯符号则由熊夫利斯点群符号和一系列角标数字所组成．这种角标只能反映一种空间群不同于其它空间群，而且，角标数字是任意的，所以不能由它导出全部对称元素和一般等效位置．尽管如此，空间群的熊夫利斯符号还是有用的，因为它使我们一眼就能看出空间群的点群．并且它与参考轴的选取方法无关．至于国际符号，为了从空间群确定出点群，如果其中有非点式对称元素，只要用对应等效的点式对称元素来代替即可，即全部螺旋轴用真旋转代替，全部滑移面用镜面代替．

在讨论空间群的具体例子之前，再稍为谈一下国际符号是有好处的．在5-1节中，我们已经对这个问题作了一些讨论，概括地说就是：空间群符号总是由两部分组成，一是表示布拉菲点阵的字母P、A、B、C、I、F、R，其次是字母右面的一个或几个

对称性符号．例如，P_{nma}和$P2_1/c$是属于不同晶系的两种空间群[它们的点群分别是$mmm(D_{2h})$和$2/m(C_{2h})$]，但二者有相同的初基点阵．在国际表中列出了**标准**的空间群符号．然而，在国际符号中，正如点群符号由于选取的参考轴不同而不同一样，空间群符号也是如此．因此，国际表中所采用的标准形式只不过是为了方便，明确地说就是："规定空间群的特定取向作为标准取向，并没有法定的意义."我们可以提出许多理由，说明一定的晶体结构需要有非标准的空间群符号．例如，很容易证明，当涉及另一种晶形，比如高温相时，如果采用非标准的参考轴取向，我们就能更形象地想象出此种特定的晶体结构．

最后，还有一点要提请注意：根据定义，空间群总是包括有无限多个平移操作$\{1|\mathbf{t}_n\}$．正因为如此，我们有时就不再去注意这些平移操作，而将注意力集中于另外h个对称操作．但请记住，这种平移对称性始终是存在的．

5-5a 三斜晶系 我们已经知道，三斜晶系只有一种独立的空间点阵，即初基点阵P．而且，如在5-2节中所讨论的，因为这种晶系只有两种点群$1(C_1)$和$\bar{1}(C_i)$，所以只可能有两种点式空间群$P1(C_1^1)$和$P\bar{1}(C_i^1)$．又由于反映操作和2次或2次以上旋转操作都与三斜晶系矛盾，所以不可能有任何螺旋操作或滑移操作．这说明三斜晶系没有非点式空间群．

我们如何用图解表示这两种空间群呢？图5-7所示是国际表中关于空间群$P1(C_1^1)$的俯视图．与5-2节中简短讨论过的例子方法相同，我们在这里也并排画出了两个单胞．如前所述，在左边的单胞上表出的是对称元素对一般点(x,y,z)的作用结果，和往常一样，点(x,y,z)用圆圈代表，而在右边的单胞上表出的是对称元素．尽管这是一个非常简单的例子，但它仍然给出了某些特征．现在，我们来看右边的单胞．由于$P1$的点群是$1(C_1)$，所以

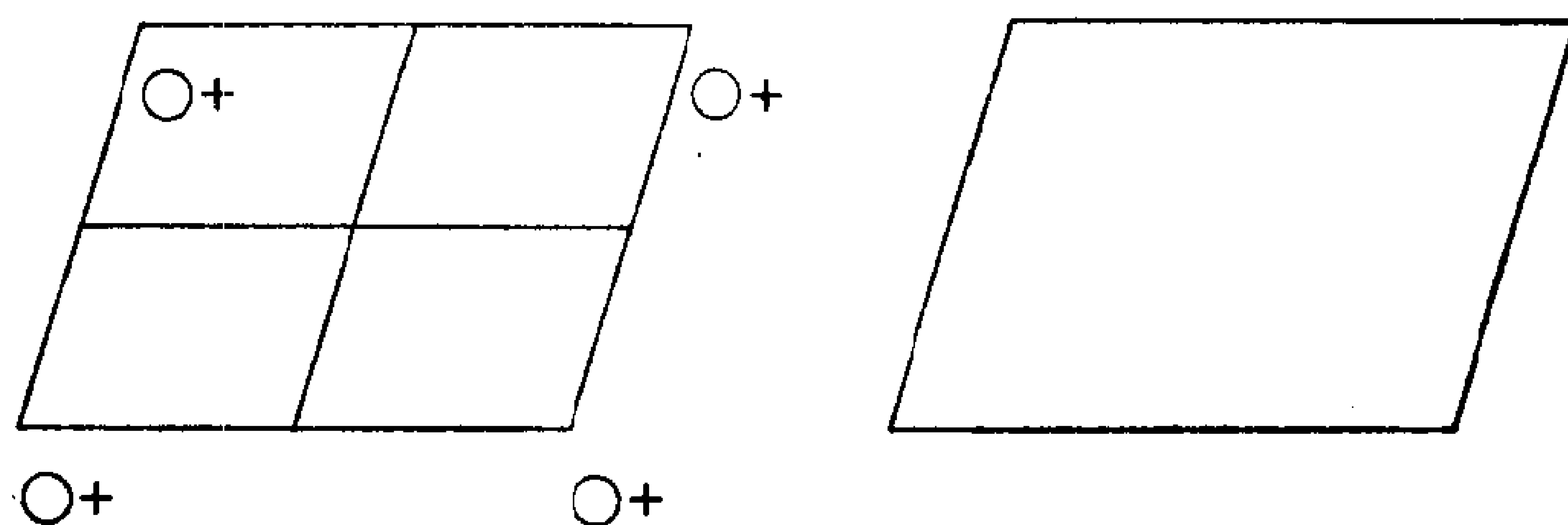


图5-7 空间群$P1(C_1^1)$图示.

空间群完全由恒等操作$1(E)$和初基点阵平移$\{1|\mathbf{t}_n\}$决定.但$1(E)$没有专用的图示符号,因而画出的只是单胞的轮廓线. 需要指出,为了强调空间群是三斜的,我们故意用非正交轴来画单胞. 在左边的单胞中,一般点被画在单胞左上方,并且"+"号表示它在纸面之上. 将恒等操作作用于这个一般点,它原地不动. 再对它作初基平移操作,于是通过$\mathbf{a}$、$\mathbf{b}$和$\mathbf{a}+\mathbf{b}$方向的单位平移,导出一些相关的其它点. 很明显,这些点属于各个近邻单胞. 于是,每个单胞只有一个一般等效位置,与点群的阶一致. 我们如果回顾一下方程(5-4),就可以写出

$$\{1|0\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}. \tag{5-10}$$

因此,对一般点(x,y,z)作恒等操作,得到的还是点(x,y,z). 这样做,似乎把一个实际上并不复杂的问题搞复杂了. 但是,当我们进一步讨论比较复杂的空间群时,就会对这种方法有所体会.

图5-8所示是第二种三斜空间群$P\bar{1}(C_i^1)$. 这种空间群的点群是$\bar{1}(C_i)$,由于它有两个对称操作$1(E)$和$\bar{1}(i)$,所以,完全确定这种空间群需要两个对称操作. 在右边的单胞中,用小圆圈表示出对称元素$\bar{1}$. **习惯上**我们是把反演对称元素取在单胞的原点上,而由于有这种反演中心,就使得为确定单胞中电子密度分布

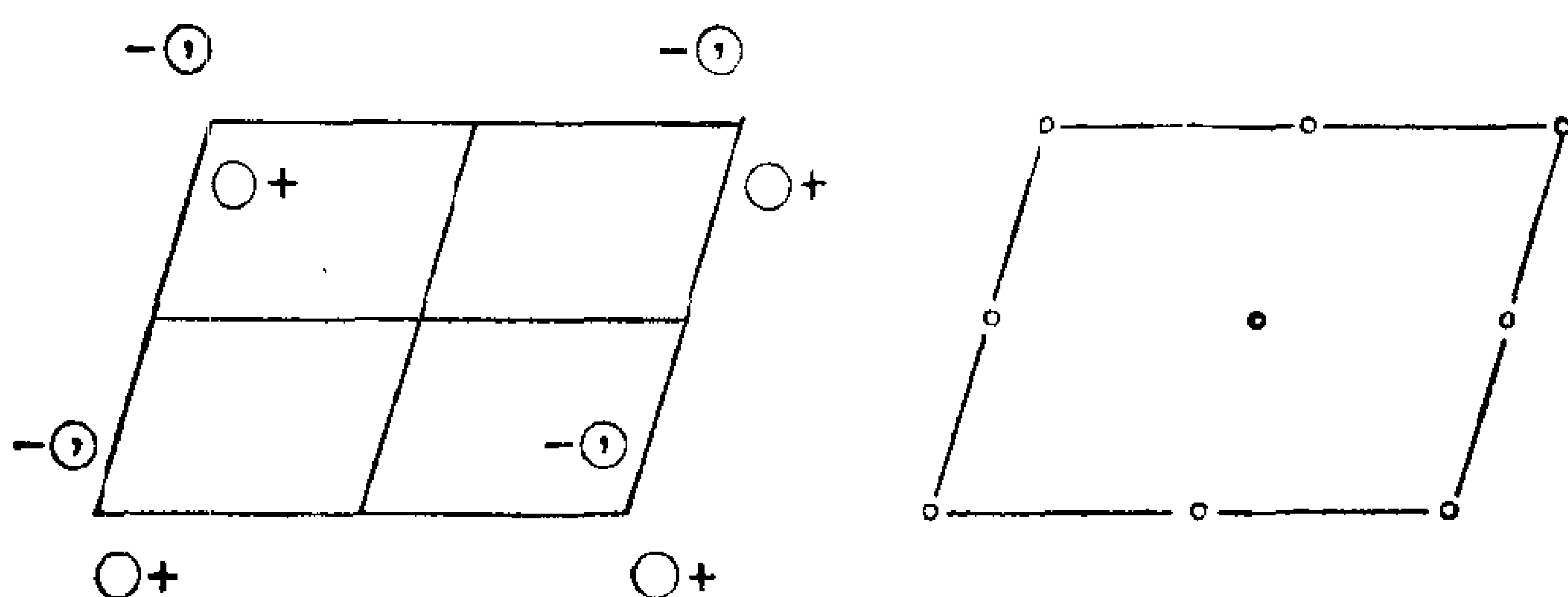


图5-8 空间群$P\bar{1}(C^1_i)$的俯视图.

所需要的资料减少一半，每半个单胞都由$\bar{1}(i)$操作与另半个单胞对称相关。这种情况在衍射研究中特别重要，因为它简化了各个散射波之间的位相关系（关于这个问题的初步讨论，可参看X射线结晶学教科书，如Bragg，James，或者 Lipson and Cochran 所写的书）。读者将会看到，由于在单胞原点上有反演中心，那么，根据平移不变性，所有单胞的原点上也都有反演中心，而且，在单胞棱边中点、面心和体心上，都出现了新的反演中心。请读者参阅左边的图，就可以对此有更好的理解。于是，点(x, y, z)用$\{\bar{1}|0\}$操作得到新的等效点是：

$$\{\bar{1}|0\}r=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ -z\end{pmatrix}. \quad (5\text{-}11)$$

从这个结果我们看到，$(0, 0, 0)$位置的$\bar{1}$操作把一般点(x, y, z)变换到$(-x, -y, -z)$，形成一个对形点。通过单位平移，同样的左右对形点也出现在图中其它地方。由此得到的结果是每单胞有两个一般等效位置（等于空间群点群的对称操作数目），现在，我们从图上还看到两个点(x, y, z)与$(-x, 1-y, -z)$相对于$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$位置的新反演中心有对称关系。而这些以及另外一

些反演中心，都是由原点的对称性与点阵的平移对称性组合而导出的．当然，根据b方向的平移对称性，点$(-x,\ 1-y,\ -z)$与点$(-x,\ -y,\ -z)$等效．为了用$\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$位置的反演中心将两个一般点联系起来，我们可以写出一个与方程(5-11)类似的表达式．做出这一点之后，再加上一个使对称元素原点移动的平移矢量．于是，得出表达式是：

$$\left\{\bar{1}\middle|2\tau\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\1\\0\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\1-y\\-z\end{bmatrix}. \tag{5-12}$$

由此，我们可以看出，为了将这两个位置联系起来，我们必须加上一个矢量，它等于对称元素的原点移动距离的两倍．其实，这只不过是这一事实的结果，即反演中心必定在由它联系的两点之间中点上．这种一般规律同样也可以用于2次旋转操作和镜面操作，但对另外一些对称操作情况则更复杂些．

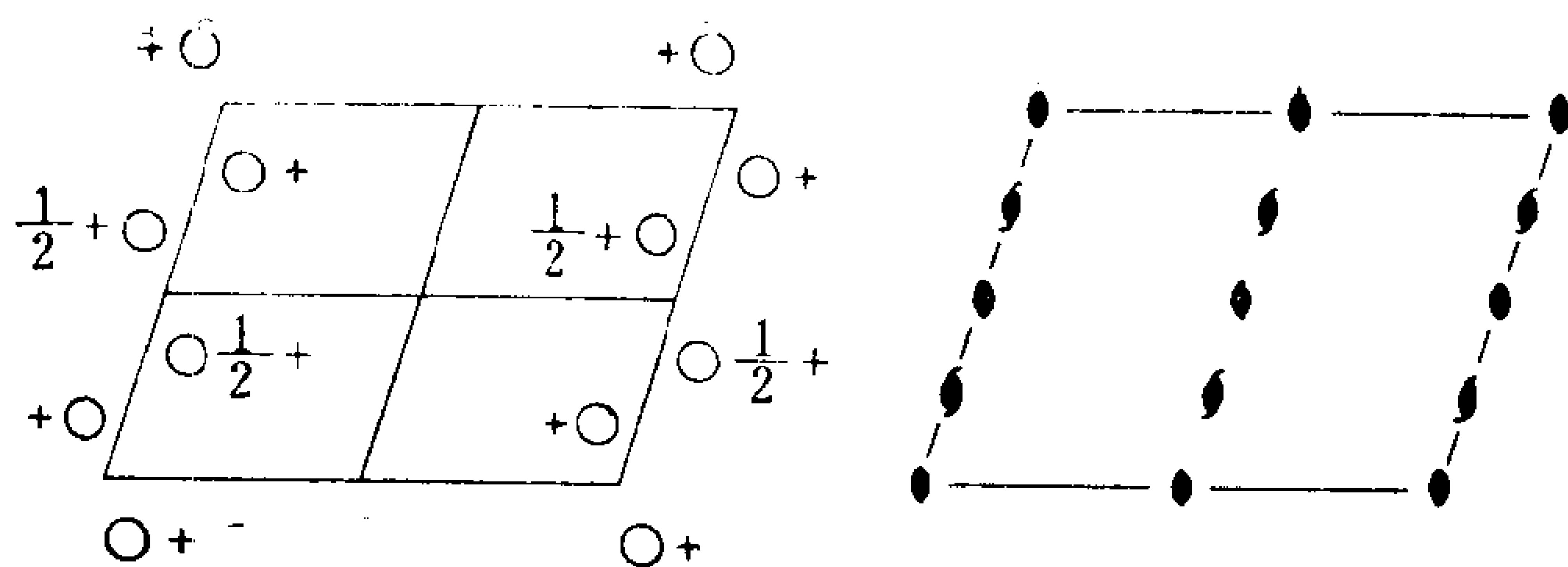
5-5b 单斜晶系 单斜晶系有两种独立的空间点阵P和B(第一种定向)或C(第二种定向)，有三种点群2、m和$2/m$(C_2、C_s和C_{2h})．如5-2节所讨论的，这说明这种晶系有$2\times3=6$种点式空间群，即$P2$、$B2$、Pm、Bm、$P2/m$、$B2/m$(C_2^1、C_2^3、C_s^1、C_s^3、C_{2h}^1、C_{2h}^3)．由于这种晶系含有对称操作2和m，这意味着可能产生含有2_1螺旋轴和滑移面的空间群．(在单斜晶系中，轴向滑移和对角线滑移都是允许的．但是，如果我们重新规定单胞的取向，就会发现它们是等价的．)对于这里的讨论，我们用镜面垂直于c轴的“第一种定向”．因此，轴向滑移平面也一定垂直于c轴，从而只导出a滑移和b滑移．然而，由于a轴和b轴是任意选定的，所以只有一种独立的滑移方向．我们只要把a轴和b轴互换，a滑移就

变成了b滑移．在国际表中，作为**规则**是称它为b滑移(在第二种定向中是c滑移)．于是，具有螺旋轴和滑移面的可能的空间群就是$P2_1$、$B2_1$、Pb、Bb、$P2_1/m$、$B2_1/m$、$P2/b$、$B2/b$、$P2_1/b$、$B2_1/b$．不过，我们将看到，在这些空间群中有些是等价的．

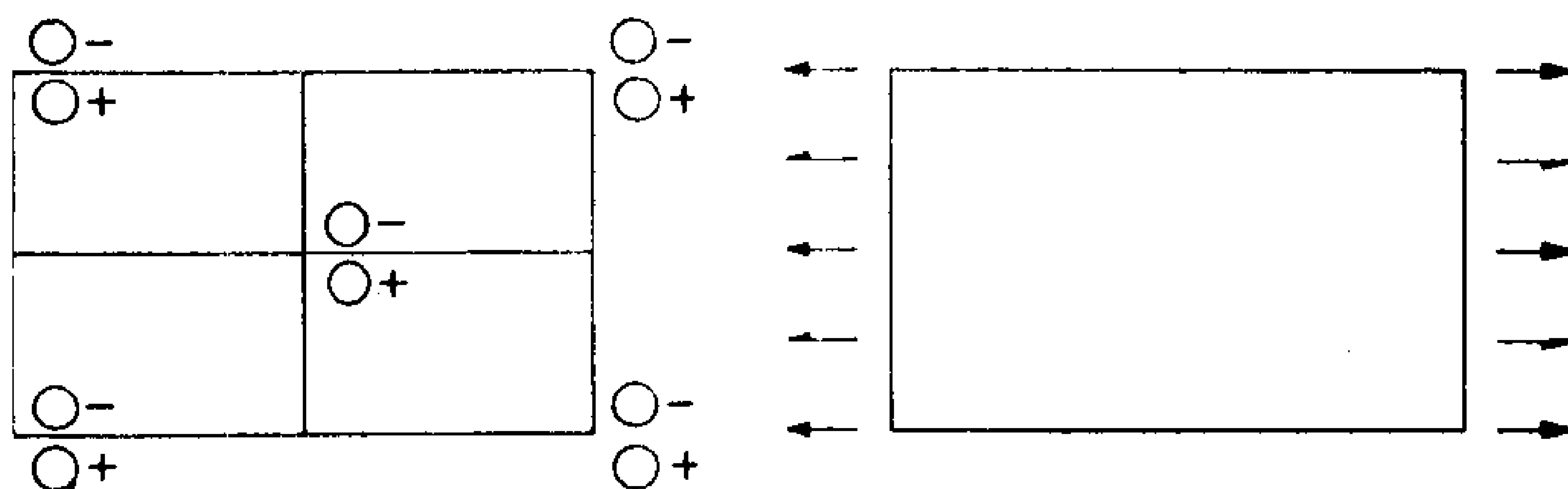
在我们比较详细地讨论单斜晶系空间群的某些例子之前，还要先谈一谈使用的空间群符号．我们已经选用的这些符号被称为**标准的简略符号**，其中已经含有确定空间群的足够资料．有时我们也使用**完全符号**．这些符号的形式都是$\Gamma\cdots$，其中Γ代表布拉菲点阵符号P、A、B、C、I、F、R，虚点是对称操作符号的位置，例如在单斜和正交晶系中，这些位置依次与a、b、c轴方向对应．因此，平行于a的2次轴应当在第一个位置用数字“2”表示，垂直于c的滑移面应当在第三个位置用“a”表示，等等．在单斜晶系中，“第一种定向”是规定2或2_1轴平行于c，m面或b滑移面垂直于c．例如，按这样的规定，$P2$的完全符号应当是$P112$，它表示在a和b方向有1次对称轴，c方向有2次轴．同样，空间群$P2_1/b$的完全符号应当是$P112_1/b$．由此看出，为什么在单斜晶系中通常不用完全符号，因为这种符号没有给出我们还不知道的资料．但是，在正交晶系中完全符号常常是必须的．附录7中列出了全部空间群的简略符号和完全符号．

我们准备举三种空间群作为例子，每一种对应于单斜晶系的一种点群．每一个例子都将说明一定的问题，这些也可以很容易地用于其它没有举出的单斜空间群．我们选的这三种空间群是$B2$、Bb、$P2_1/b$．

(1)$B2(C_2^3)$，在国际表中是第5号空间群．现在我们来看图5-9a，这是按一般取向画出的此种空间群的单胞．其中c轴没有画出，它是从纸面向外与a和b轴垂直．如果去掉全部平移，我们就得到$B2$的点群$2(C_2)$．在这种点群中，共有两个对称操作1和2



(a) $B2(C_2^3)$



(b) $C2(C_2^3)$

图5-9 空间群的俯视图.

(E和C_2)，从而，由这两个对称操作和初基点阵平移就完全确定了此种空间群．不过，由于在国际表中采用的是布拉菲惯用单胞，所以我们在确定一般等效位置时需要注意到这一点．因此，在B心单胞中，相对于原点(0，0，0)的每个点都被重复到相对于阵点$(\frac{1}{2},\ 0, \frac{1}{2})$位置．这说明，此种空间群的等效位置数目是点群对称操作数目的两倍，即共有四个等效位置．回顾一下方程(5－4)，由于只考虑 2 次操作，所以τ等于零．于是，将这个 2 次轴作用于一般点，给出

$$\{2[001]|0\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-x\\-y\\z\end{bmatrix}. \tag{5-13}$$

于是，点(x, y, z)被变换到$(-x, -y, z)$，如图 5-9(a) 中左图所示．现在，再用这两个等效点加上平移(1/2，0，1/2)，我们

就又导出两个新点$\left(\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z\right)$和$\left(\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z\right)$. 这两个点也标在图5-9(a)的左图上. 然而，在这种空间群中还出现另外一些对称操作. 例如，我们来考察两个点(x, y, z)和$\left(\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z\right)$. 一般情况下，我们总可以说这两个点之间有某种对称操作$\{R|\tau\}$使它们发生联系. 因此，我们可以写成

$$R\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}+\tau=\begin{pmatrix} \frac{1}{2}-x \\ -y \\ \frac{1}{2}+z \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}+\begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{5-14}$$

式中最后两个矢量使我们想到非点式操作的平移. 等式右边第一个矢量对应于通过单胞原点作用于(x, y, z)点的2次轴，所以，我们必须考虑此种空间群有2_1螺旋轴的可能性. 为了符合单斜对称性(点群2)，这个2_1轴必定沿c方向，因此，它的平移矢量应当是方程(5-14)右边的第二个矢量. 最后我们又看出，方程右边的第三个矢量是这个螺旋轴的原点发生移动而产生的. 由于螺旋轴必定在点(x, y, z)和点$\left(\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z\right)$之间的中点上，所以，附加的平移矢量$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$是由通过$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)=\left(\frac{1}{4}, 0, 0\right)$点的$2_1$轴产生的. 这个螺旋轴以及其它螺旋轴都已在图5-9a中右图上标出. 于是，我们看到空间群$B2$含有非点式操作. 然而，这种空间群仍然是点式空间群，因为我们只用点式操作就可以完全确定这种空间群. 在这里，螺旋轴并不是基本对

称元素，它来源于点操作 2（C_2）和平移对称性的组合。当然，如果我们愿意的话，完全可以随意地把这种空间群称为 $B2_1$ 而不叫 $B2$，在这种情况下，2 次轴就应该是非基本对称元素。尽管两种符号都可以，但习惯上还是用 B 2，它的优点就在于能揭示此种空间群是点式空间群。因此，点群为 2（C_2）的晶体可能属于

$$P2(C_2^1)、P2_1(C_2^2)、B2或C2(C_2^3)$$

这三种空间群中的一种。图5-9b所示是空间群$C2$的图示（第二种定向）。

（2）$Bb(C_s^4)$，在国际表中是第 9 号空间群。因为滑移面的平移部分被去掉之后得到的是对称面，所以，具有这种空间群的晶体属于点群m（C_s或C_{1h}）。点群m（C_{1h}）有两个对称操作，1 和m（E和σ_h）。如果将这两个对称操作与B心组合，我们预期得到四个一般等效位置。图 5-10a 所示是这种空间群的俯视图。与前相同，把 b 滑移作用于一般点（x，y，z），我们得到一个新点

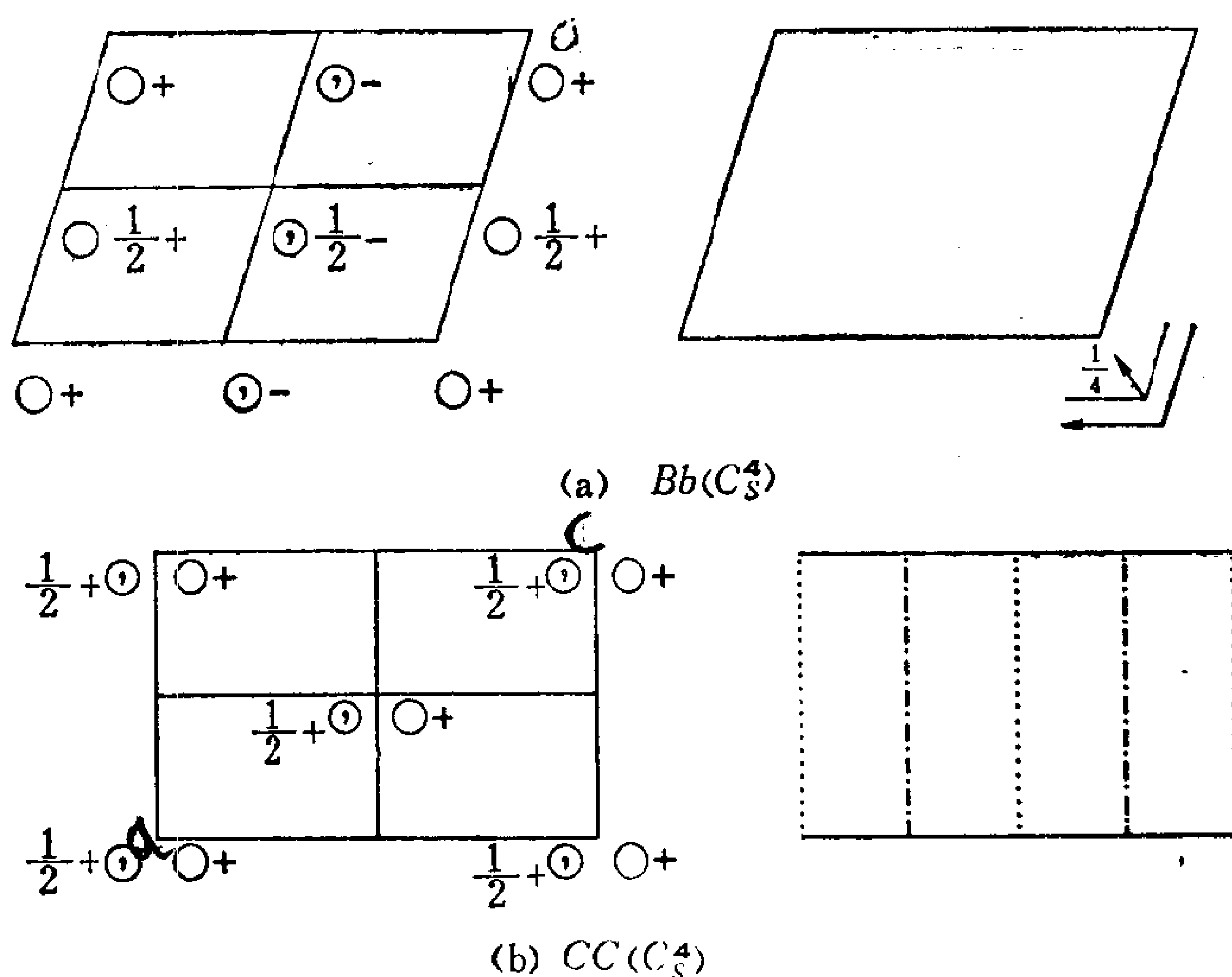


图5-10　空间群的俯视图。

$\left(x, \frac{1}{2}+y, -z\right)$，再作$B$心平移，我们又得到点$\left(\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z\right)$和点$\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z\right)$。这些就是这种空间群的四个一般等效位置。然而，我们还能找到其它对称操作。例如，我们来考察两个点（x，y，z）和$\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z\right)$之间的关系。如上所述，我们可以将后一个点中的一些平移分开：

$$R\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \tau = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}+x \\ \frac{1}{2}+y \\ \frac{1}{2}-z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \tag{5-15}$$

式中右边第一个矢量指出R是作用于(x，y，z)的反映算符，所以我们应该想到可能存在滑移对称元素。第二和第三个矢量同时对应于沿a方向和沿b方向的滑移，这等效于与c方向垂直的n滑移。再根据方程（5-15）考察一下第四个矢量，我们就可以严格确定这个面的位置。这个矢量值代表任何一个一般点经n滑移的镜面反映之后沿c轴方向的分位移。于是，这个镜面一定在有镜象关系的两点之间的中点处，所以第四个矢量$\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$之半给出它的位置。因此，$n$滑移面通过$\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$点，如图5-10(a)中右图所示。当然，空间群$Bb$也可以用$Bn$标记。我们完全可以从通过原点并且垂直于c的$n$滑移面出发，然后导出$b$滑移，这时的b滑移则通过$\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$点。使用符号$Bb$并把原点取在$b$滑移面上，这只是通常的习惯。图5-10（$b$)所示是第二种定向的空间群，

即Cc的图示．用同样方法对具有点群m（C_{1h}或C_s）的所有可能的空间群进行讨论，我们得出独立的空间群有：$Pm(C_s^1)$、$Pb(C_s^2)$、$Bm(C_s^3)$和$Bb(C_s^4)$．

（3）$P2_1/b(C_{2h}^5)$，在国际表中是第14号空间群．这是一种非常重要的空间群，特别是对有机晶体．研究一下有关文献就可以看出，它是有机晶体中最常遇到的最普通的空间群．（现在还不清楚是否实际情况如此，还是由于许多人不愿意研究其它空间群的晶体！）这种空间群的点群是$2/m(C_{2h})$，它的四个基本对称操作是1、2[001]、m[001]、$\bar{1}$(E、C_2、σ_h、i)．因此，我们可以预期，它一定有四个一般等效位置．

图5-11a给出这种空间群的俯视图．现在，我们从通过原点的2_1轴和b滑移面出发．2_1轴对点（x，y，z）作用产生一个新点$\left(-x,\ -y,\ \frac{1}{2}+z\right)$，$b$滑移面又把这两个点分别变换到$\left(x,\ \frac{1}{2}+y,-z\right)$和$\left(-x,\ \frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z\right)$．按照以前对其它空间群用过的方法，即，或者参考所给的俯视图，或者用第一章的矩阵，我们就可以给出这些结果的证明．现在，我们来考察互为对形的两点（x，y，z）和$\left(-x,\ \frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z\right)$．有关这两个点的对称操作由

$$R\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}+\tau=\begin{pmatrix}-x\\\frac{1}{2}-y\\\frac{1}{2}-z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\-y\\-z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\\frac{1}{2}\\\frac{1}{2}\end{pmatrix}\tag{5-16}$$

给出．可以看出R是一个反演算符，反演中心一定在由它联系的两点之间的中点上，即在$\frac{1}{2}\left(0,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)=\left(0,\frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$位置．这种

反演中心的存在正是垂直于b滑移面有一个2_1轴的直接结果。这是不奇怪的，因为我们知道，去掉非点式平移之后，2_1轴变成2 (C_2)，b变成$m(\sigma)$，这种空间群的点群就是$2/m(C_{2h})$。我们已经指出，$2/m$是一个中心对称点群，所以我们预料具有这种点群的任何一种空间群也是中心对称的。

为了方便起见，我们通常是把反演中心放在单胞原点上（参阅5-5a节的说明）。图5-11b所示是国际表的惯用表示法，这时螺旋轴沿b移动了$\frac{1}{4}$，而b滑移面通过$\left(0,\ 0,\ \frac{1}{4}\right)$点。这样改变原点之后，得到的四个一般等效位置坐标是：

$$(x,\ y,\ z),\quad \left(-x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z\right),$$

$$\left(x,\frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z\right),\ (-x,\ -y,\ -z).$$

图5-11c所示是第二种定向时这种空间群变为$P2_1/c(C_{2h}^5)$的俯视图，其中$\bar{1}$在原点上。需要注意的是，虽然取向不同时国际符号也不同，但熊夫利斯符号还是相同的。我们已经说过，有机分子特别是板状芳香族分子，很多都具有此种空间群。在第七章中我们将要讨论它的一个例子。

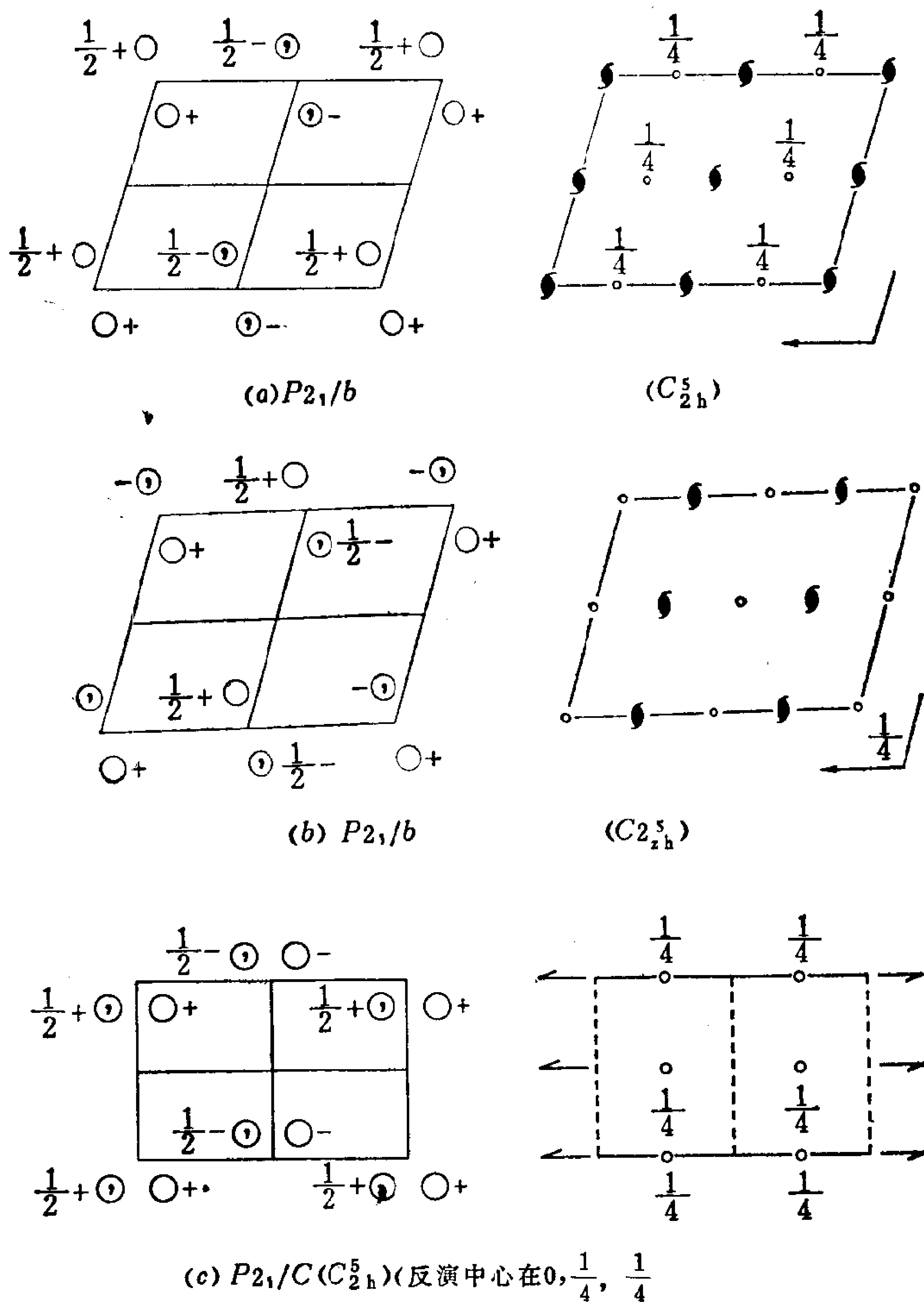
5-5c 正交晶系 这种晶系中有三种点群和四种不同的布拉菲点阵。它们是：

$222(D_2)$

$mm2(C_{2v})$　　P、C(或A，或B)、F、I.

$mmm(D_{2h})$

另外，除了2_1轴之外，还可能有轴向滑移、对角线滑移和金刚石滑移。当考虑了这些对称性的组合时，应考虑到某些组合可能是等效的，我们得出，点群$222(D_2)$有9种空间群，点群$mm2$



(a) $P2_1/b$　　(C_{2h}^5)

(b) $P2_1/b$　　$(C2_{2h}^5)$

(c) $P2_1/C(C_{2h}^5)$(反演中心在$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

图5-11　空间群$P2_1/b$和$P2_1/c$的俯视图．

(C_{2v})有21种空间群，点群$mmm(D_{2h})$有28种空间群．这些空间群都在附录 7 中列出．下面我们从正交晶系中举出三个例子来进行讨论，其中每一种空间群对应于一种点群．

(1) $P2_12_12_1(D_2^4)$，在国际表中是第19号空间群．它的符号

$P2_12_12_1$表示点阵是初基点阵，用字母P表示，此外还有一个平行于**a**的2_1轴（用P后面第一个位置的2_1表示），一个平行于**b**的2_1轴（用第二个位置的2_1表示），一个平行于**c**的2_1轴（用第三个位置的2_1表示）。图5-12所示是这种空间群的俯视图。

这种空间群的点群是222(D_2)，有四个操作1、2[001]、2[010]和2[100](E、C_2[001]、C_2[010]和C_2[100])，所以每个单胞有四个一般等效位置。一个值得注意之点是，这种空间群中画出的三个螺旋轴互不相交。现在，我们来考虑这些操作作用于一般点(x, y, z)的结果。首先，考虑沿[001]方向的2_1轴。假定它通过单胞原点，于是我们得到：

$$\{2[001]|\tau\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)\}\mathbf{r}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\ 0\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}. \qquad (5\text{-}17)$$

现在，如果我们让2_1[001]操作通过点$\left(\frac{1}{4},\ 0,\ 0\right)$，如图5-12所示，那么，因为$2_1$轴一定在与其相关的两点之间的中点上，所以，必须在坐标上再加上平移$2\left(\frac{1}{4},\ 0,\ 0\right)=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$.于是，这个一般等效位置就变成$\left(\frac{1}{2}-x,\ -y,\ \frac{1}{2}+z\right)$，如图5-12中左图所示。我们可以把同样方法用于其它螺旋轴，由此得到四个一般等效位置(x, y, z)、$\left(\frac{1}{2}-x,\ -y,\ \frac{1}{2}+z\right)$、$\left(\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y,-z\right)$、$\left(-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-z\right)$。

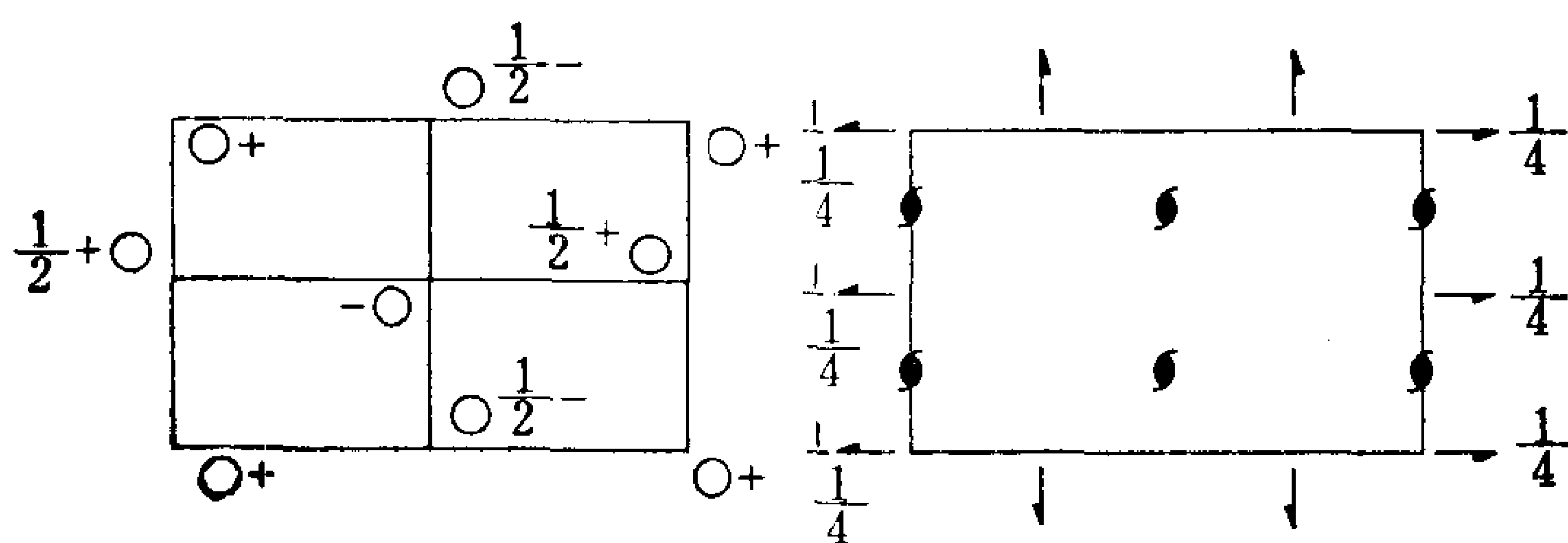


图5-12 空间群$P2_12_12_1$ (D_2^4)的俯视图。

从一开始，读者可能就会感到奇怪，为什么这三个螺旋轴不相交呢？为什么它们都互相离开$\frac{1}{4}$个单胞重复周期？为什么不是$\frac{1}{8}$、$\frac{1}{6}$或其它的值？让我们来考查一下，如果任何两个互相垂直的螺旋轴彼此离开$n/2$坐标距离，此处n是确定值，那么将发生什么情况。例如，假定有一个$2_1[100]$轴通过单胞原点，一个$2_1[010]$轴通过点(0, 0, $n/2$)。由于$2_1[010]$沿c方向位移了$n/2$,所以，除了正常的非点式平移$\tau\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$之外，它还包含一个$2\tau(0, 0, n/2) = \tau(0, 0, n)$的平移矢量，因为它是在与其相关的两点之间的中点上。现在，我们就来看这两个螺旋操作之积对位矢r的作用。对此，我们可以表示如下：

$$\{2_1[100]\}\{2_1[010]\}\mathbf{r}$$

$$=\left\{2[100]|\tau\left(\frac{1}{2}, 0,0\right)\right\}\left\{2[010]|\tau\left(0,\frac{1}{2},0\right)+\tau(0,0,n)\right\}\mathbf{r}$$

$$=\left\{2[100]|\tau\left(\frac{1}{2},0, 0\right)\right\}\left(2[010]\mathbf{r}+\tau\left(0, \frac{1}{2}, n\right)\right)$$

$$=\{2[100]\}\{2[010]\}\mathbf{r}+\{2[100]\}\tau\left(0,\frac{1}{2},n\right)+\tau\left(\frac{1}{2},0,0\right). \tag{5-18a}$$

我们把它写成矩阵形式，得

$$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}$$

$$+\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\\frac{1}{2}\\n\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\0\\0\end{pmatrix}, \tag{5-18b}$$

简化得

$$\begin{pmatrix}-x\\-y\\z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\0\\-n\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\-\frac{1}{2}\\0\end{pmatrix}. \tag{5-18c}$$

这里，我们特意把结果写成这样的三部分，第一项显然是对应于绕c轴的2次操作。第二项决定这个操作究竟是点式操作还是非点式操作。很明显，如果我们希望它在所有情况下都是对称操作，那么，就只有两种可能的n值。如果$n=\frac{1}{2}$，导出的操作是与空间群$P2_12_12_1$一致的2_1[001]。所以，我们得出这种空间群的头两个螺旋轴一定不相交，它们之间的位移是$\left(\frac{1}{2}\right)\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)=\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$。另一个情况，如果$n=0$，这时就有两个相交的螺旋轴，而得到的空间群是$P2_12_12$。需要指出的是，在这两种空间群中，第三个对称元素都不与前两个对称元素相交。这一点可以从方程(5-18c)的第三个列矩阵看出，它表示的是第三个对称元素通过的点，即$\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right)=\left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0\right)$。对于$P2_12_12$空间群，如果我们不把原点取在两个螺旋轴交点上，而是取在

$\left(-\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ 0\right)$处，那么，沿c方向的2次轴所通过的点就是 $\left(\frac{1}{4},\ -\frac{1}{4},\ 0\right)+\left(-\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ 0\right)=(0,\ 0,\ 0)$。这就是在国际表中所选用的原点，如图5-13所示。

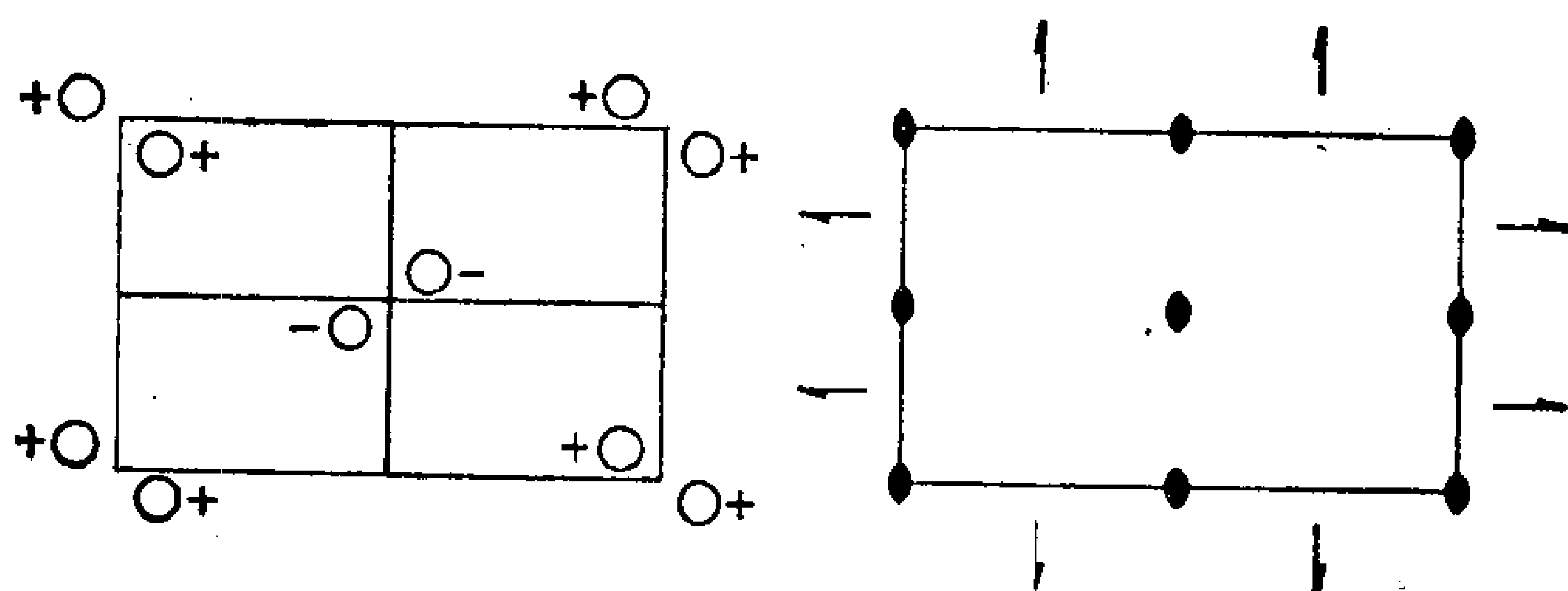


图5-13 空间群 $P2_12_12$ (D_2^3)的俯视图。

同样的分析也适用于把$P2_12_12_1$和$P2_12_12$加上体心的情况。对于前者，沿a、b、c方向产生出附加的2次轴(见图5-14)，而这些2次轴彼此也不相交。对于后者，沿a方向和b方向得到彼此相交

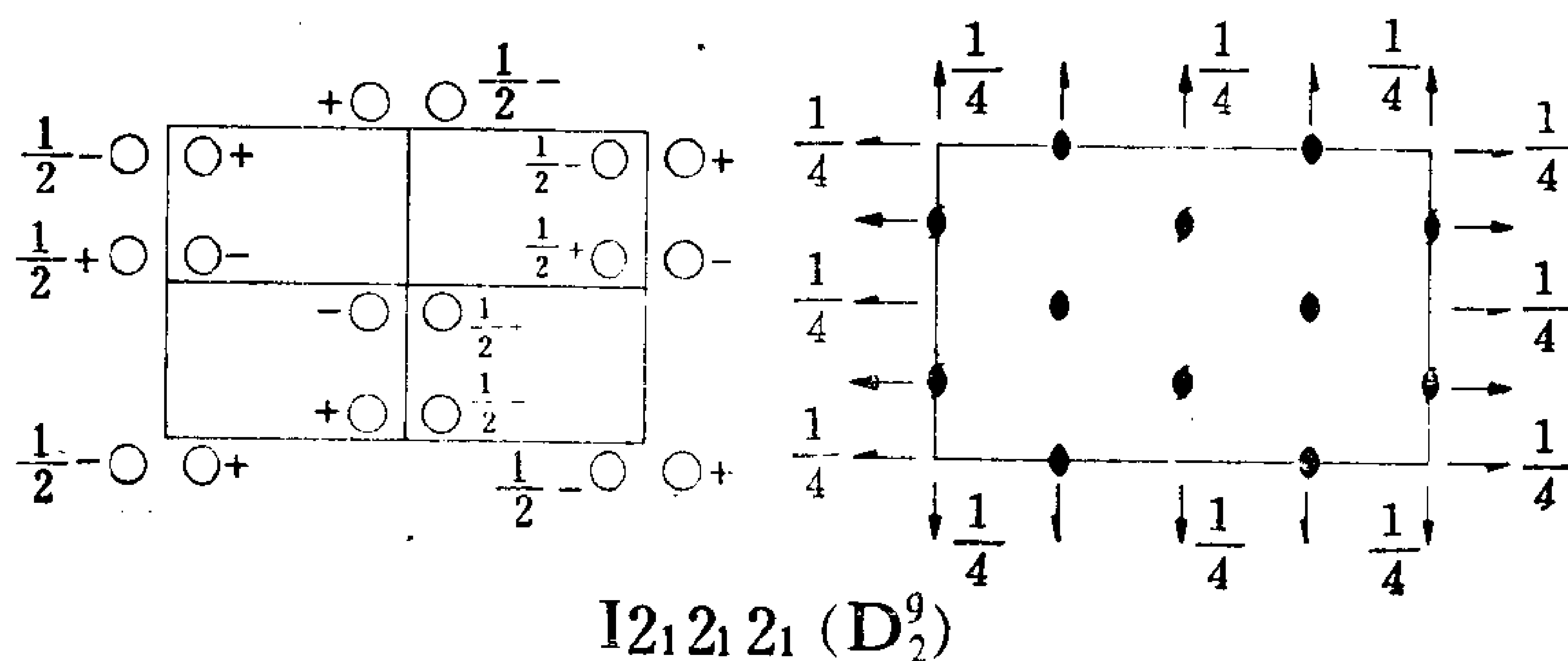


图5-14 空间群$I2_12_12_1$ (D_2^9) 的俯视图。

的2次轴，沿c方向得到与a、b方向已有的螺旋轴相交的螺旋轴(见图5-15)。

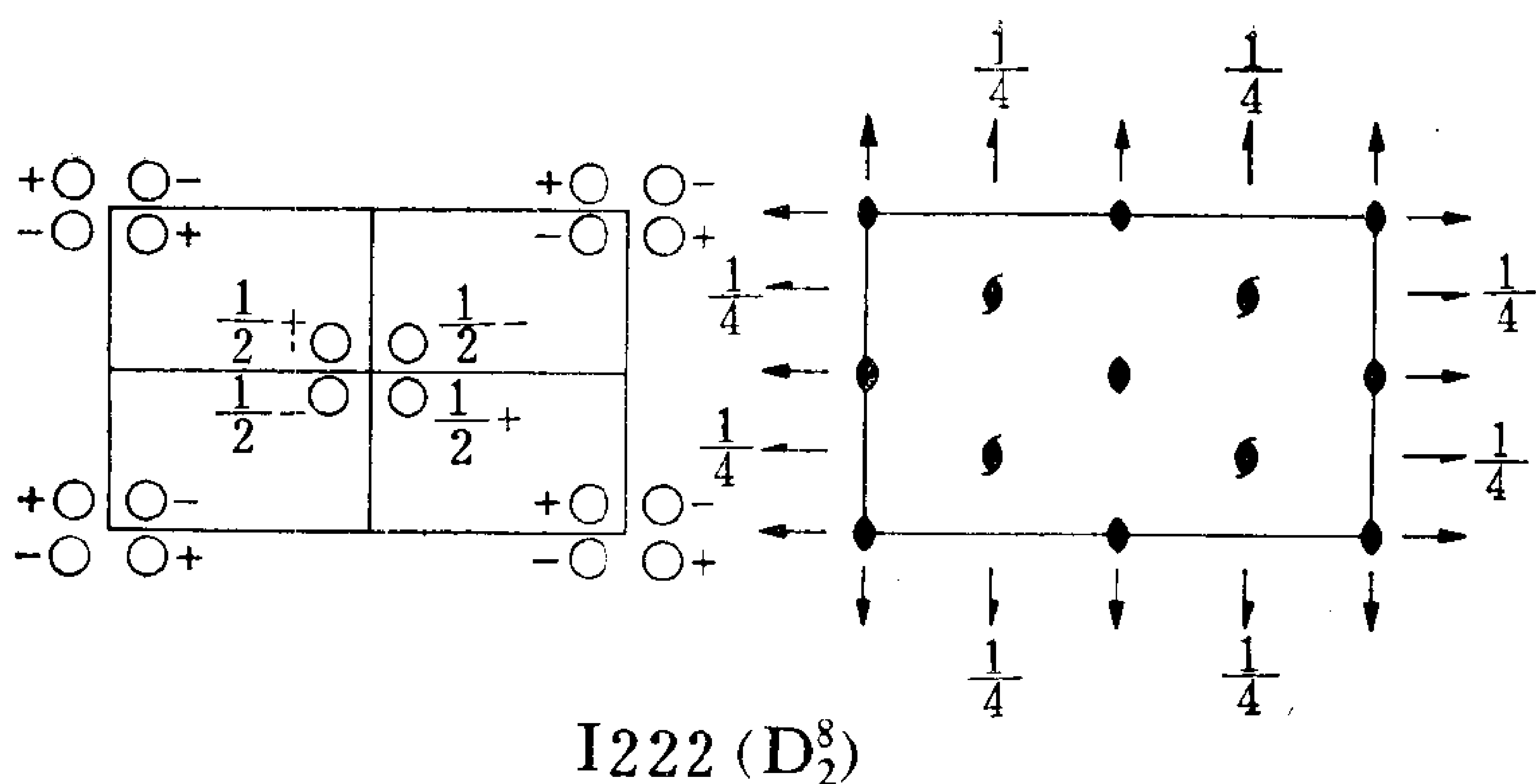


图5-15　空间群$I222$ (D_2^8) 的俯视图。

令人惊异的是，这两种空间群似乎可以用同一个名称，$I222$或$I2_12_12_1$，因为这两种空间群都有三个互相垂直的2次轴和三个互相垂直的2_1螺旋轴。它们之间的区别则在于2次轴是否相交（幸好这种不确定性除了此处的例子之外，只有立方空间群$I23$和$I2_13$还有这种情况）。实际上，如果2次轴彼此相交，那就是点式空间群，如果2次轴不相交，那就是非点式空间群。

读者可能会认为，图5-14的空间群完全可以用2次轴描述，而不是用2次螺旋轴，因而它应当是点式空间群。但是应当看到，这些2次轴是互相**分开**的，因此$\tau \neq 0$（它们不是通常的螺旋轴，因为这时的τ不是沿2次轴方向的矢量）。

(2) $Pna2_1$ (C_{2v}^9)，在国际表中是第33号空间群。和以前的讨论一样，我们可以指出$Pna2_1$的点群是$mm2$(C_{2v})，其中有四个对称操作，即1、2[001]、m[010]和m[100]（E、C_2、σ_v[010]和σ_v[100]）。因此，我们预期它有四个一般等效位置。现在，让我们来分别讨论空间群符号中每一个位置的对称元素。n滑移符号是在这种空间群符号大写字母P之后第一个位置，这表示反映面

垂直于a. 因此，平移一定在b方向和c方向。于是，把这个n滑移作用于一般点(x, y, z)，得到

$$\left\{m[100]\middle|\tau\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)\right\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}0\\ \frac{1}{2}\\ \frac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}-x\\ \frac{1}{2}+y\\ \frac{1}{2}+z\end{bmatrix}. \tag{5-19}$$

图5-16所示是这种空间群的俯视图。在这个图中，n滑移面是取在沿[100]方向的$\frac{1}{4}$处，因而为了与此一致，我们必须给刚得到的点加上$2\left(\frac{1}{4},\ 0,\ 0\right)$。于是，这个一般等效位置就变成$\left(\frac{1}{2}-x,\right.$ $\left.\frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+z\right)$。$a$滑移符号是在这种空间群符号的第二个位置，这表示它的反映面**垂直于** b. 因此，将a滑移作用于一般点(x, y, z)，得到

$$\left\{m[010]\middle|\tau\left(\frac{1}{2},\ 0,0\right)\right\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\ y\\ z\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ 0\end{bmatrix}$$

$$=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}+x\\ -y\\ z\end{bmatrix}, \tag{5-20}$$

再作用于点$\left(\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+z\right)$，得到

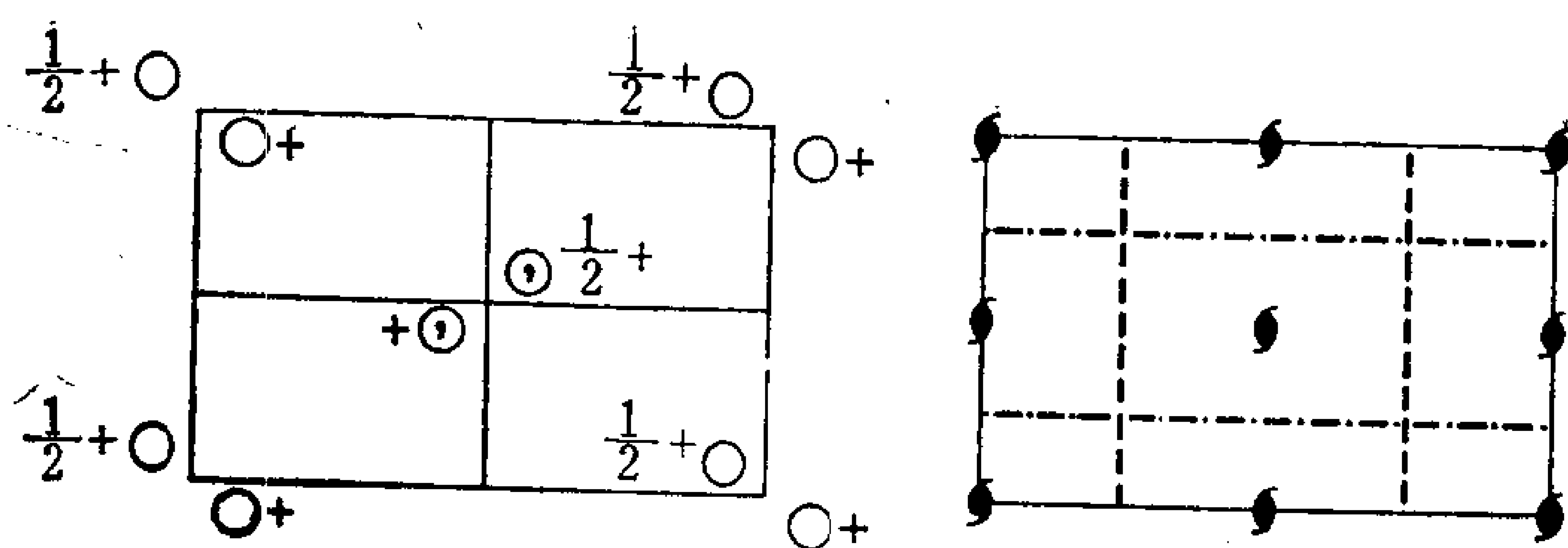


图5-16　空间群$P_{na}2_1(C_{2v}^9)$的俯视图。

$$\left\{m[010]\,|\,\tau\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)\right\}\mathbf{r}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\frac{1}{2}-x\\ \frac{1}{2}+y\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\\ 0\\ 0\end{pmatrix}$$

(5-21a)

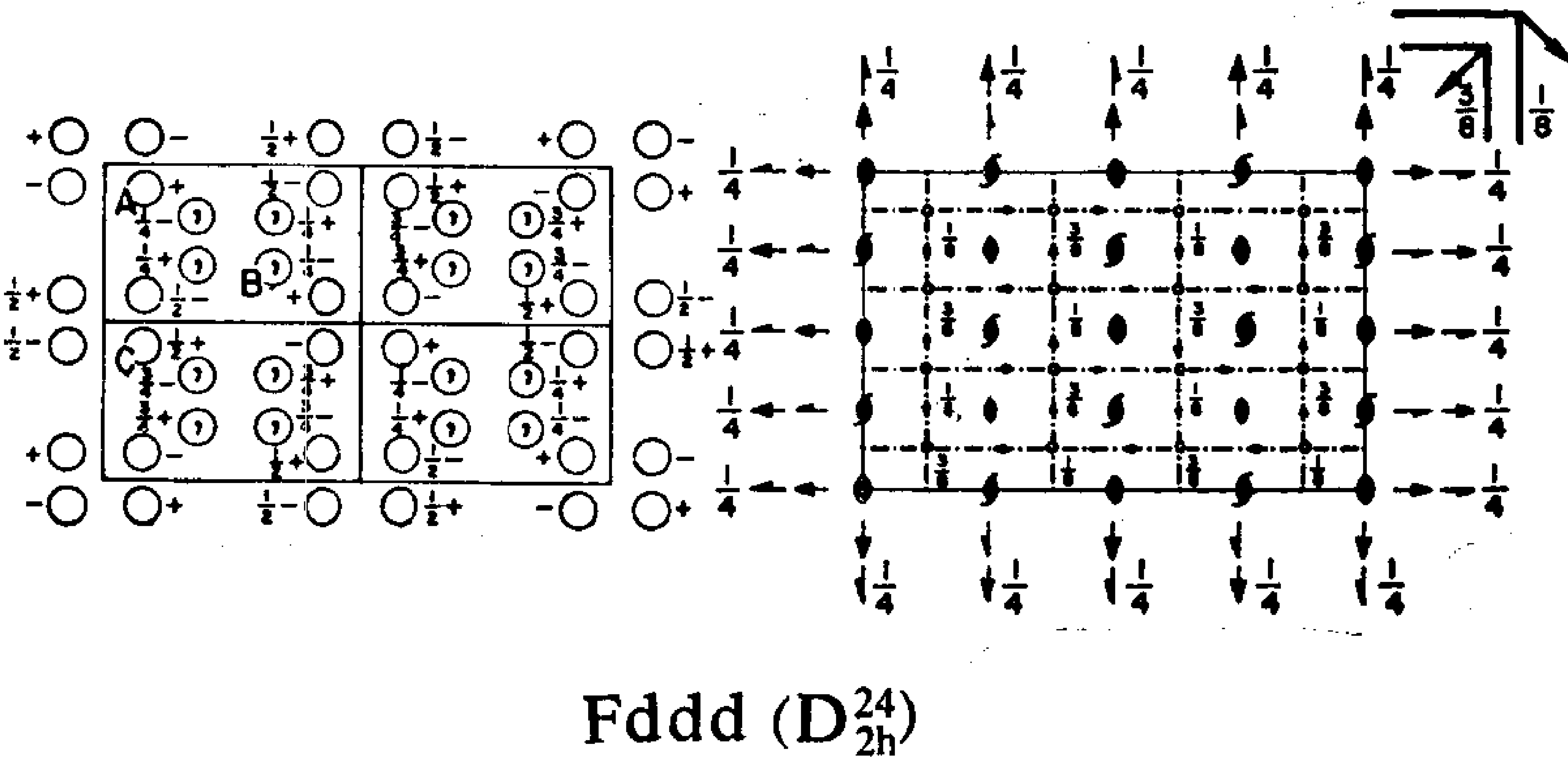
$$=\begin{pmatrix}1-x\\ \frac{1}{2}-y\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ \frac{1}{2}-y\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}. \qquad (5-21b)$$

由图5-16我们看到，a滑移面沿着[010]方向从原点移开了$\frac{1}{4}$，所以，我们必须在刚刚得到的两个点的坐标上加上2$\left(0,\ \frac{1}{4},\ 0\right)$。由此得到$\left(\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y,\ z\right)$和$\left(-x,\ -y,\ \frac{1}{2}+z\right)$。现在，我们来考察$(x,\ y,\ z)$和$\left(-x,\ -y,\ \frac{1}{2}+z\right)$之间的关系。我们可以将这两点的关系表为

$$R\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}+\tau=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\ 0\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}, \qquad (5-22)$$

于是，我们看到的是一个通过单胞原点沿[001]方向的2_1轴。这就是空间群符号中第三个位置的2_1轴。

(3) $Fddd(D_{2h}^{24})$，在国际表中是第70号空间群。它的点群是$mmm(D_{2h})$，有八个对称操作，即1、2[001]、2[010]、2[100]、$\bar{1}$、m[001]、m[010]和m[100]（E、C_2[001]、C_2[010]、C_2[100]、i、σ[001]、σ[010]、σ[100]）。因此，有八个一般等效位置。对于这种面心点阵，在国际表中是使用惯用的复式初基单胞。因此，由空间群对称操作产生的属于初基单胞的八个一般点，还必须对每一个点加上$\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$、$\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$和$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$，才能得到属于面心单胞的$4\times8=32$个一般等效位置。图5-17所示是空间群$Fddd$的俯视图。尽管它们看上去复杂，但如果依次去考查每一



Fddd (D_{2h}^{24})

图5-17　空间群$Fddd(D_{2h}^{24})$的俯视图。

个对称元素，实际上并不复杂。在这里，我们不打算讨论所有的对称元素，而是只讨论某些特征。首先，由于点群是$mmm(D_{2h})$，所以它是中心对称的。因此，在$\left(\frac{1}{8},\ \frac{1}{8},\ \frac{1}{8}\right)$处找到一个反演中心，我们并不感到意外。其次，我们来考察金刚石滑移。这种空

间群的符号告诉我们，在垂直于a、b、c三个方向上都有金刚石滑移面，因为在布拉菲点阵符号之后三个位置上都有d。现在，我们取垂直于c的金刚石滑移面作为一个例子。它作用于一般点(x，y，z)的结果是

$$\left\{m[001]\mid\tau\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},0\right)\right\}\mathrm{r}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\\z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}\frac{1}{4}\\\frac{1}{4}\\0\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}\frac{1}{4}+x\\\frac{1}{4}+y\\-z\end{pmatrix}. \tag{5-23}$$

这表明，图5-17中标记为A的点(x，y，z)，被高度为0的金刚石滑移变换到点$\left(\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+y,\ -z\right)$。如果我们希望它与图5-17一致，就必须把这个滑移面放在高度为$\frac{1}{8}$的地方，因此，我们要对坐标$\left(\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+y,\ -z\right)$加上$2\left(0,\ 0,\ \frac{1}{8}\right)$，从而得到在图上标记为$B$的点$\left(\frac{1}{4}+x,\ \frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-z\right)$。于是我们看到，这种滑移使一般点移向纸面外并移向右下方。这种滑移用右上方的图示符号表示，箭头表示运动的一般方向，符号旁边的数字$\frac{1}{8}$表示滑移面的高度。需要指出，从图上还看到另一个金刚石滑移符号，其箭头指向左下方而高度为$\frac{3}{8}$。我们可能已经想到，这第二个金刚石滑移面实际上是面心的必然结果。这可以用下面的方法证明：把ac面心的坐标加到一般点(x，y，z)上，我们得到一个新点(x，

$y, z) + \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z\right)$，用$C$标记。那么，这个点与前面由高度为$\frac{1}{8}$的金刚石滑移操作而得到的$B$点$\left(\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-z\right)$又是什么关系呢？我们可以把这个关系写成

$$R\begin{pmatrix} \frac{1}{4}+x \\ \frac{1}{4}+y \\ \frac{1}{4}-z \end{pmatrix} + \tau = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}+x \\ y \\ \frac{1}{2}+z \end{pmatrix}, \tag{5-24a}$$

还可以再写成

$$R\begin{pmatrix} x \\ y \\ -z \end{pmatrix} + R\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix} + \tau = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \tag{5-24b}$$

于是，比较旋转项，我们得到

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{5-24c}$$

$$\tau = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} \\ \frac{3}{4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{4} \\ -\frac{1}{4} \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{3}{4} \end{pmatrix}. \tag{5-24d}$$

我们立即看出，R是一个镜面操作$m[001]$。因此，连接这两点的操作是

$$\left\{m[001]\middle|\tau\left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0\right)\right\}r+\tau\left(0, 0, \frac{3}{4}\right). \qquad (5\text{-}25)$$

第一项正是图5-17所示空间群图中指向左下方的金刚石滑移，而矢量τ使我们知道这个金刚石滑移沿c方向的高度是$\frac{1}{2}\left(0,0,\frac{3}{4}\right)$，即$\frac{3}{8}$。因此，这个滑移面在前面那个滑移面的上方c/4处。这种滑移面方向相继随各个滑移面交替变化的情况，是金刚石滑移的一种特征。虽然我们已经指出，这种特征是由面心和金刚石操作组合所造成，但是，我们同样也可以指出，它是由两个互相垂直的金刚石滑移所造成。这是因为，这样两个滑移面会产生面心。因此，这两种处理方法都是正确的。虽然指出这样一点是有意义的，即金刚石滑移只在正交、四方和立方空间群中出现，并总是与F心或I心有关，但是，要事先说明金刚石滑移可能出现在什么地方却是困难的。

最后指出一点，这三种金刚石滑移会自动产生三个互相垂直的2次轴。读者可以看到，在这种空间群中也可以找到它的点群的全部操作。$Fddd$的完全符号是$F2/d2/d2/d$，这表示2次轴是垂直于滑移面的。这个符号给我们指出一个想象空间群$Fddd$的另一种方式。比如，我们可以考虑把空间群$F222$加上反演中心，结果将如何？如果这个反演中心放在与三个2次轴相交点重合的单胞原点上，那么，就得到空间群$F2/m2/m2/m=Fmmm$；如果反演中心是放在距离交点为($\frac{1}{8}$，$\frac{1}{8}$，$\frac{1}{8}$)处，那么，就得到$Fddd$。读者应当能够证明这一点。

5-5d 四方晶系 这种晶系有七种点群和两种布拉菲点阵：

$4(C_4)$

$\bar{4}(S_4)$

$4/m(C_{4h})$ P和I(或者，a轴和b轴绕c轴转

422(D_4) 45°成为C和F)

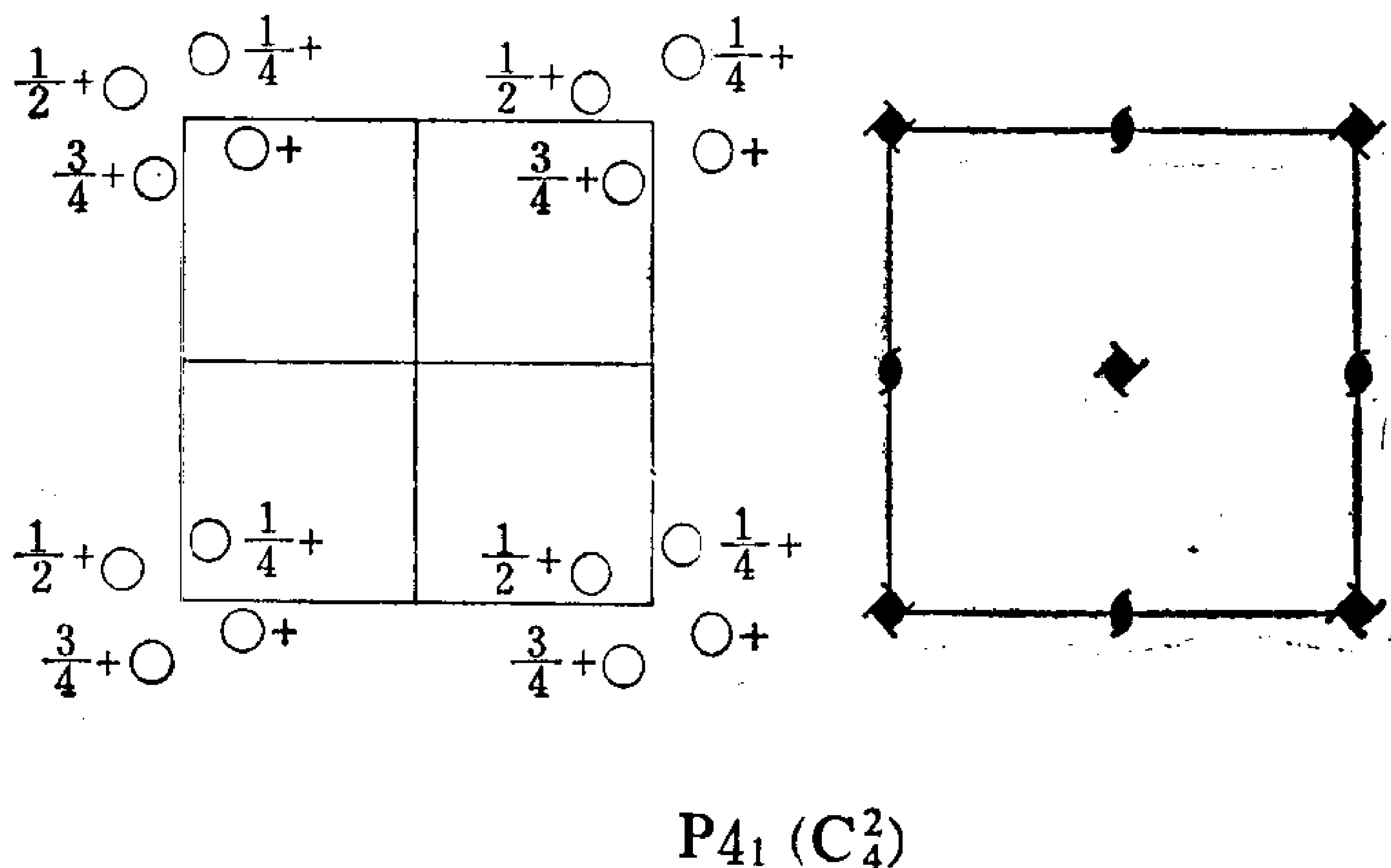
4mm(4_{4v})

$\bar{4}2m(D_{2d})$

$4/mmm(D_{4h})$

把七种点群与两种布拉菲点阵互相组合，并考虑到非点式操作，我们总共得到68种四方空间群．下面，我们将只举四种空间群作为例子，其中前三种空间群属于点群4(C_4)．

(1)$P4_1(C_4^2)$，在国际表中是第75号空间群．图5-18所示是这种空间群俯视图．它正好就是把图5-4中4_1图加上平移对称性而



$P4_1\ (C_4^2)$

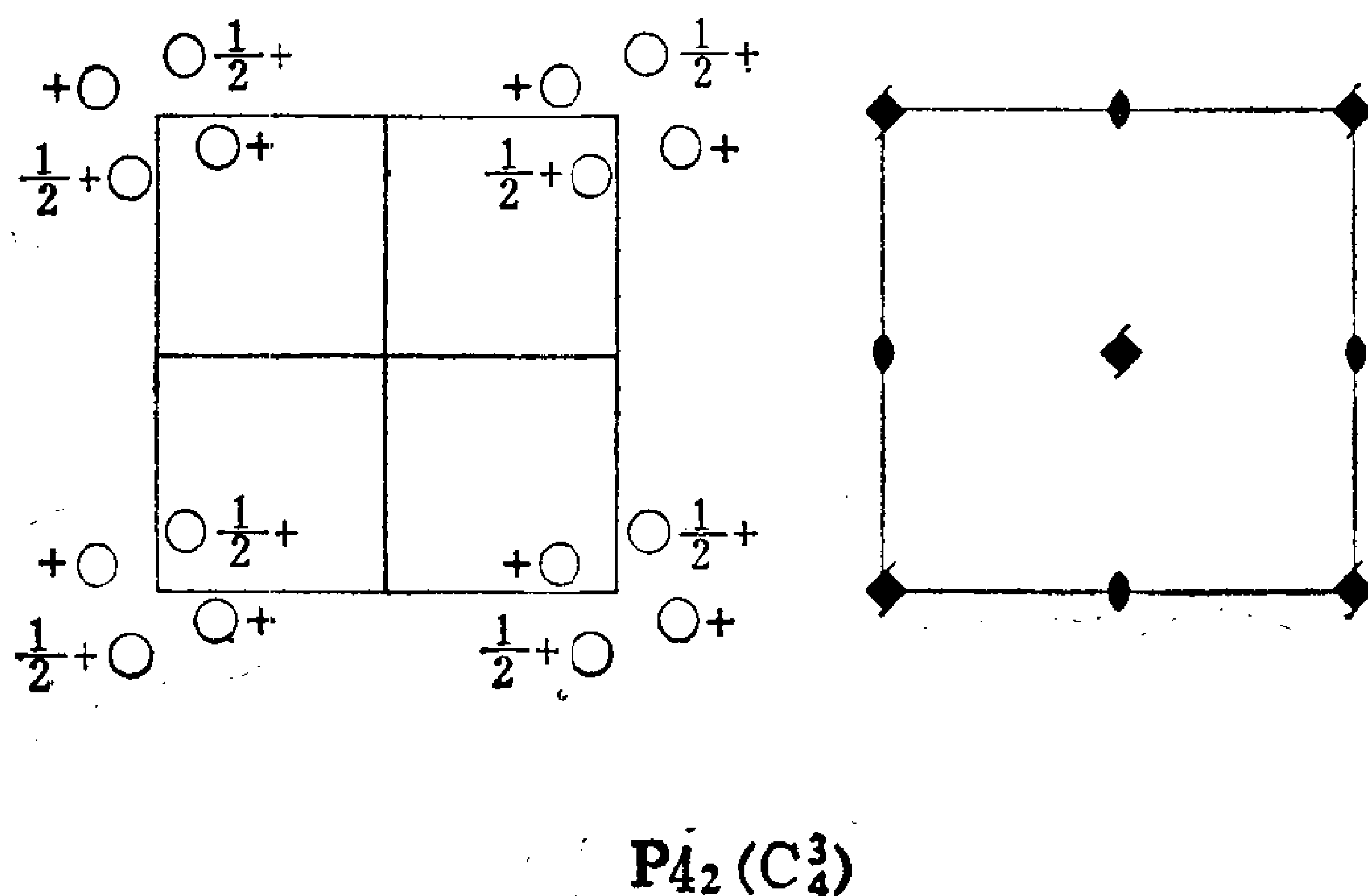
图5-18 空间群$P4_1(C_4^2)$的俯视图．

来．这种空间群的点群是4(C_4)，有四个对称操作1、4、2($=4^2$)和4^3(E、C_4、C_2和C_4^3)，所以在单胞中有四个一般等效位置．把$\{4[001]|\tau(0,0,\frac{1}{4})\}$连续地作用于点($x$, y, z)，读者应能自已求出这些一般等效位置的坐标．可以看出，这些一般点围绕[001]方向形成一个螺旋形排列，并通过单胞的原点(0, 0, 0)和面心($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0)．而且，这条螺旋是沿$+c$方向反时针出纸面．具

有这种空间群的晶体必然有一定的"手性"，从而可能表现出旋光性(即在晶体的一定方向上，可以使偏振光的偏振面发生旋转)。这种空间群$P4_1$就是一个**对形空间群**或**螺旋空间群**的例子。

在这里有必要说一下另一个特点，即我们可以定义一个与原来单胞不同的新单胞，其中新的a和b轴与原来的a和b轴交成45°角。这些新的轴一定长一些，并且得到的单胞一定是C心的。因此，空间群$P4_1$同样也可以记为$C4_1$，但单胞要大些。这后一种单胞常常比前一种单胞更常被采用。例如，在探索特定材料不同相之间关系时，使用这种大些的单胞在直观上可能更方便。

(2) $P4_2(C_4^3)$，在国际表中是第77号空间群。和前一种空间群一样，一般等效位置数也是4。图5-19所示是这种空间群的俯视图，它也是把图5-4中的4_2图加上平移对称性而来。



$P4_2(C_4^3)$

图5-19 空间群$P4_2(C_4^3)$的俯视图。

我们看到，把4_2作用于点(x, y, z)所得到的点是

$$\left\{4[001] \mid \tau\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)\right\} r$$

$$=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\ 0\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-y\\ x\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}. \qquad (5\text{-}26)$$

再一次应用这个操作，又得到

$$\left\{4[001]\,|\,\tau\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)\right\}\mathbf{r}$$

$$=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-y\\ x\\ \frac{1}{2}+z\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}0\\ 0\\ \frac{1}{2}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x\\ -y\\ 1+z\end{pmatrix}. \qquad (5\text{-}27)$$

根据平移不变性，所得到的这个点$(-x,\ -y, 1+z)$等效于$(-x,\ -y,\ z)$。如此进行下去，我们得到四个一般等效位置，它们是$(x,\ y,\ z)$、$(-y,\ x,\ \frac{1}{2}+z)$、$(-x, -y,\ z)$和$(y, -x, \frac{1}{2}+z)$。注意，这种空间群没有手性问题，所以属于这种空间群的晶体不可能有旋光性。

(3) $P4_3(C_4^4)$，在国际表中是第78号空间群。图5-20所示是空间群$P4_3$的俯视图。主要之点在于，除了一般等效位置沿+c方

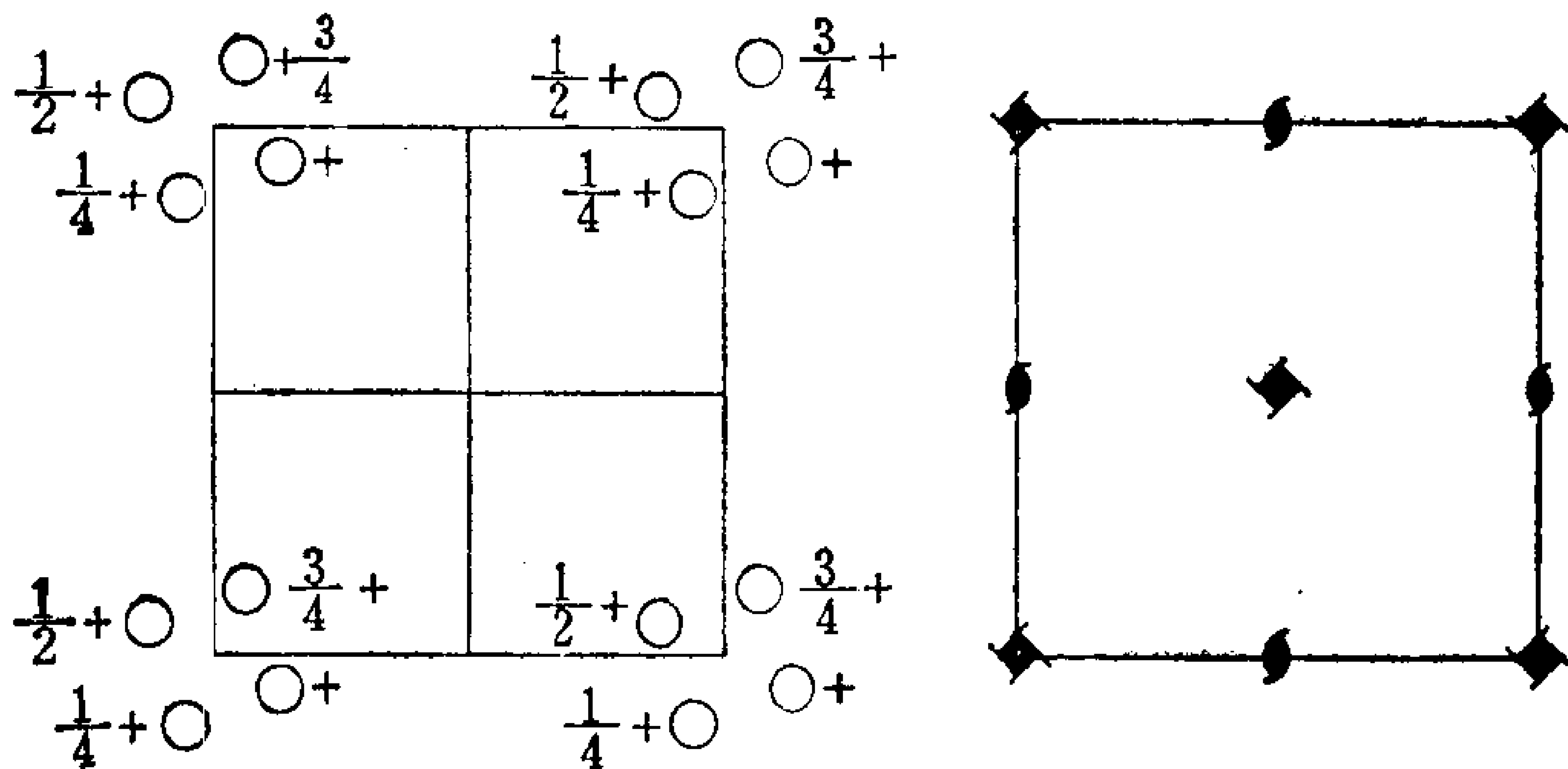


图5-20　空间群$P4_3(C_4^4)$的俯视图.

向的螺旋排列是顺时针的之外，现在这种空间群与$P4_1$非常相似．很明显，这种空间群的"手性"或螺旋性与$P4_1$相反，但所有其它特征都相同．因此，对某一特定物质来说，可能结晶成两种不同的空间群，而这两种晶体的区别则表现为它们有相反的旋光性．

(4) $P\bar{4}2_1m(D_{2d}^3)$，在国际表中是第113号空间群．这种空间群的点群是$\bar{4}2m(D_{2d})$，有八个对称操作（见附录8）．因此，我们预期由这种空间群的对称操作可以产生八个一般等效位置．如图5-21所示，我们从通过单胞原点平行于c的对称操作$\bar{4}(S_4^3)$出

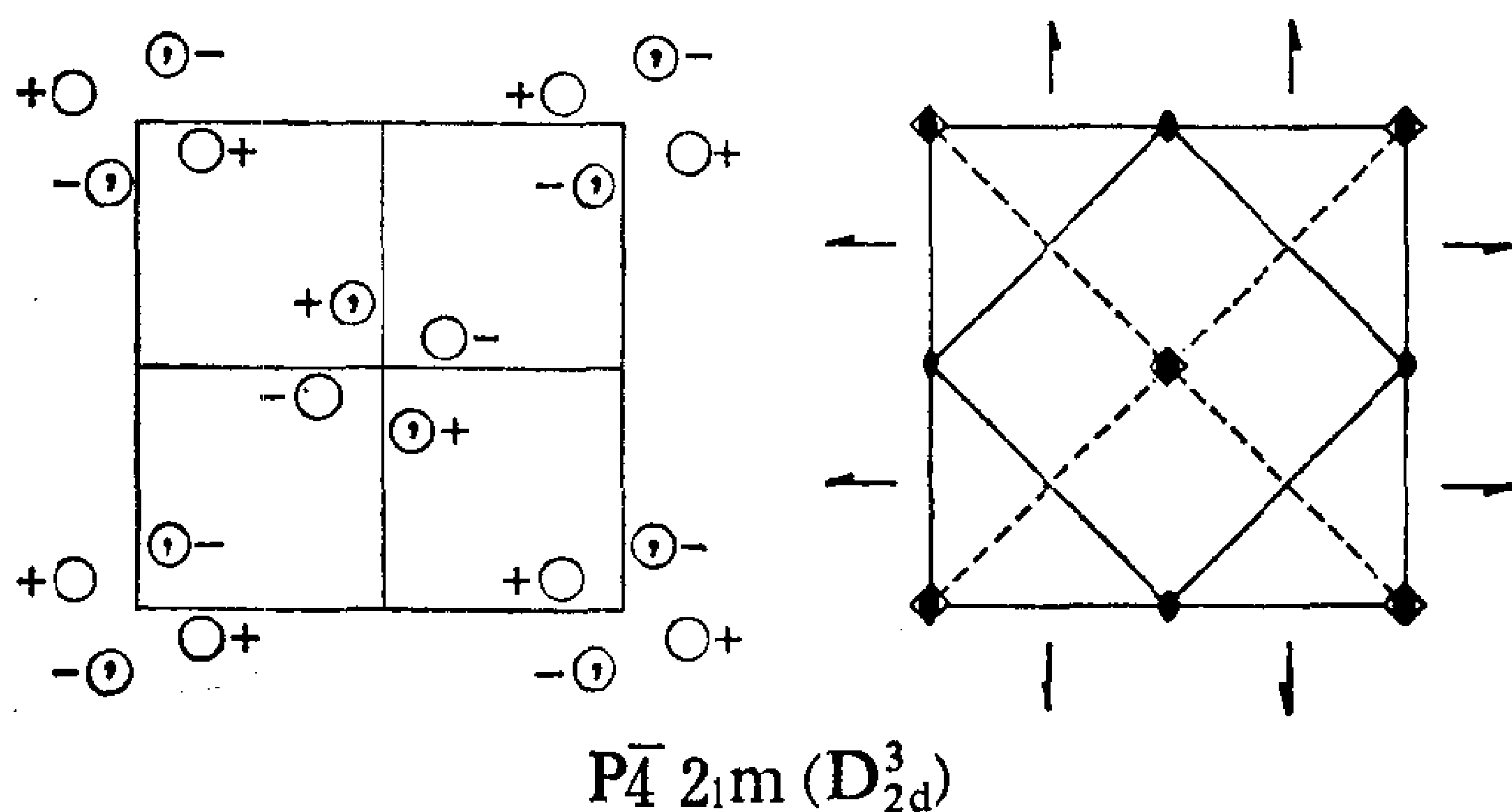


图5-21　空间群$P\bar{4}2_1m$ (D_{2d}^3)的俯视图．

发．用它作用于一般点，共计得到四个点(x, y, z)、$(-y, x, -z)$、$(-x, -y, z)$和$(y, -x, -z)$．把所得到的这四个点与平移对称操作组合，我们又得到通过单胞中心并且平行于c的另一个$\bar{4}(S_4^3)$轴．需要指出，在图5-21中，与点群$\bar{4}2m(D_{2d})$中的2次轴一样，这里的2_1螺旋轴也垂直于c轴，但与$\bar{4}$轴不相交，也就是说，这些螺旋轴的轨迹是$\left(x, \frac{1}{4}, 0\right)$．由此得到的结果是产生了另外四个一般等效位置$\left(\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+x, z\right)$、$\left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y,\right.$

$-z\Big)$、$\left(\frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-x, z\right)$和$\left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z\right)$. 后四个点与前四个点有镜面反映关系，这些镜面平行于c，与螺旋轴成45°角(和点群$\overline{4}2m$中镜面与2次轴成45°角一样). 注意，从这个图还看到，也产生了沿〈110〉方向平行于单胞对角线的滑移面. 因为这些滑移方向不是沿单胞轴方向，所以它们不是轴滑移面，又因为没有c分量，所以也不是对角线滑移. 这种滑移面没有符号，它们只是由其它对称操作导出的对称元素(当然，如果用与旧的a和b轴交成45°角的新轴a和b重新定义单胞，那么，就得到C心单胞，这时的滑移可以取为轴滑移. 可惜的是，这时的螺旋轴又不在轴方向上了).

现在，我们来考虑螺旋轴被放在与$\overline{4}(S_4^3)$轴相交位置时的情况. 如图5-22a所示，这里也有平行于a轴和平行于b轴的螺旋轴，即它们的轨迹是[x, 0, 0]和[y, 0, 0]直线. 需要指出的是，这时有16个一般等效位置. 如果仔细地研究一下这个单胞，我们可以看出它是C心单胞. 但是，如果用与旧轴成45°角的新轴a和b重新定义单胞，如图中轮廓线所画出的，那么，我们就得到有8个一般等效位置的初基单胞. 图5-22b所示是新单胞的惯用空间群图，这里可以看出，此时也出现了轴向滑移. 这个空间群就是$P\overline{4}b2_1(D_{2d}^7)$. 实际上，这种空间群中还有平行于螺旋轴的2次轴，它在螺旋轴之间的中间位置，所以这种空间群也可以称为$P\overline{4}b2$. 事实上，这正是这种空间群的惯用名称. 最后还要指出，这种空间群与$P\overline{4}2_1m$不同，其中镜面反映符号(现在是b)是在第二个位置而不是在第三个位置. 这表明，在这两种空间群中，反映面的取向是不同的. 在$P\overline{4}2_1m$中反映面与a轴和b轴成45°角，而在$P\overline{4}b2$中反映面垂直于a轴和b轴. 令人感兴趣的是，这两种空间群之所以不同，只是由于螺旋轴位置的改变. 这是一个有待讨

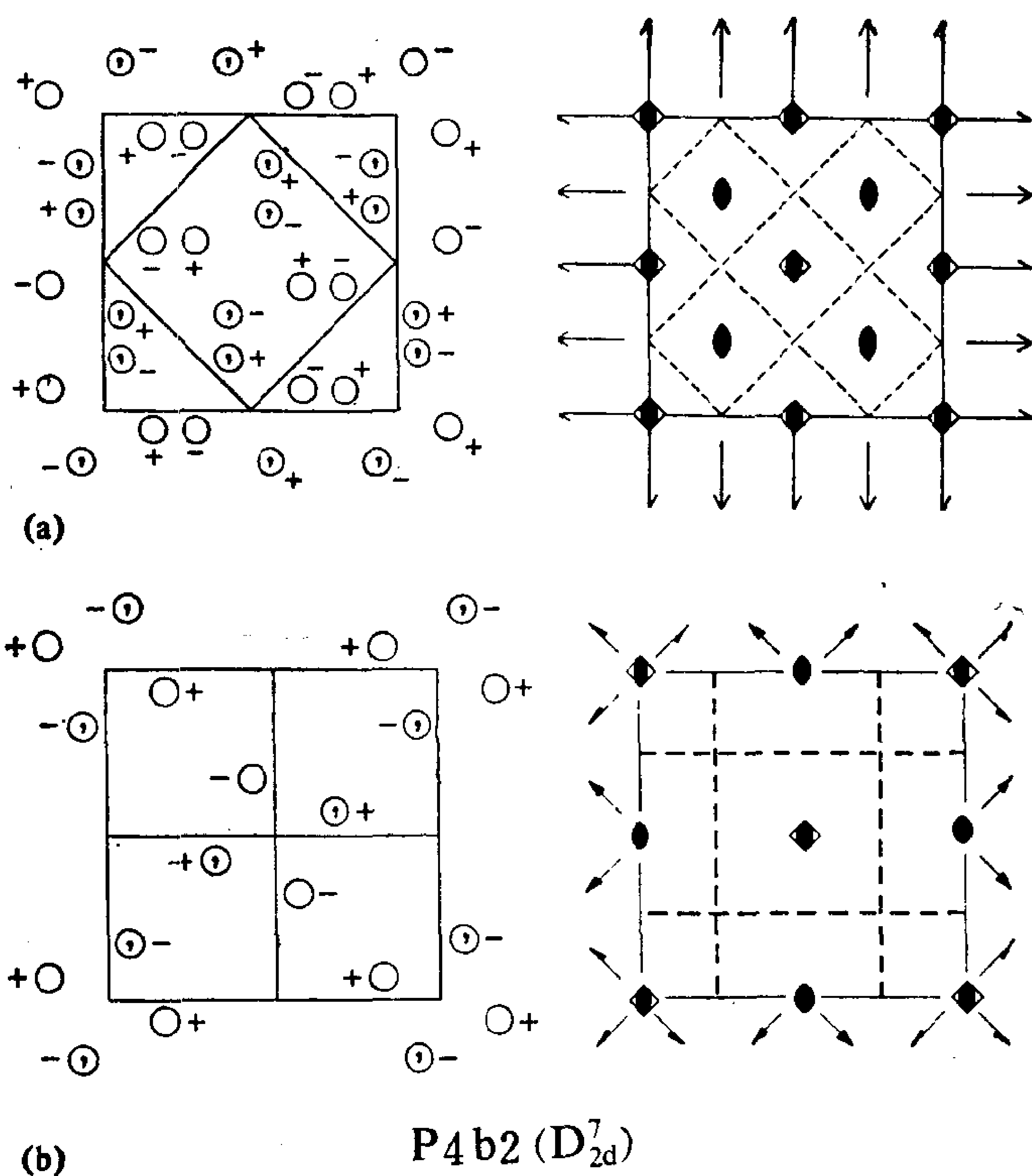


图5-22 空间群$P\bar{4}b2(D_{2d}^{7})$的俯视图。

论的问题．我们还可以把螺旋轴放在沿另外两条线$\left[x, 0, \frac{1}{4}\right]$或$\left[x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right]$上，前一种情况给出空间群$P\bar{4}n2(D_{2d}^{8})$，后一种情况给出空间群$P\bar{4}2_1c(D_{2d}^{4})$，不过，$P\bar{4}n2$是与$P\bar{4}n2_1$等价的，但$P\bar{4}2_1c$与$P\bar{4}2c$或$P\bar{4}c2$不同．读者可以看出，这些空间群的情况是很不一般的．不过，我们也可以用推理方法来进行它们的推导（参阅5-6节）．

5-5e 三方晶系 前几章已经讨论过，有些三方晶系的晶体

可以用菱形单胞描述．这种晶系有两种布拉非点阵P和R，五种点群 3 、$\bar{3}$、32、$3m$和$\bar{3}m$(C_3、S_6、D_3、C_{3v}、D_{3d})．把这五种点群与两种布拉非点阵组合，再考虑到非点式操作，最后得到共计35种三方空间群．下面，我们选出三个三方空间群作为例子．前两个例子是讨论某一点群，但其中对称元素相对于点阵取两种可能取向时的情况，第三个例子则用来说明菱形单胞．

(1) $P312(D_3^1)$，在国际表中是第149号空间群．这种点式空间群的点群是$32(D_3)$．我们可以从平行于c并通过单胞原点的3次轴出发，然后由平移对称性找出通过点$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},0\right)$和点$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},0\right)$的另外两个3次轴，如图5-23所示．我们可以用两种方式确定2次轴的位置．为了得到现在这种空间群，我们把2次轴分别放在垂直于a轴、垂直于b轴和垂直于[110]方向的几种位置上．这就是数字2放在空间群符号第三个位置的原因．为了清楚地看出这是第三个位置，我们特意把恒等符号1放在第二个位置(见附录6)．这种空间群的六个等效位置是 (x, y, z)、$(-y、x-y,z)$、$(y-x、-x, z)$、$(-y,-x, -z)$、$(x, x-y,-z)$和$(y-x, y,-z)$．

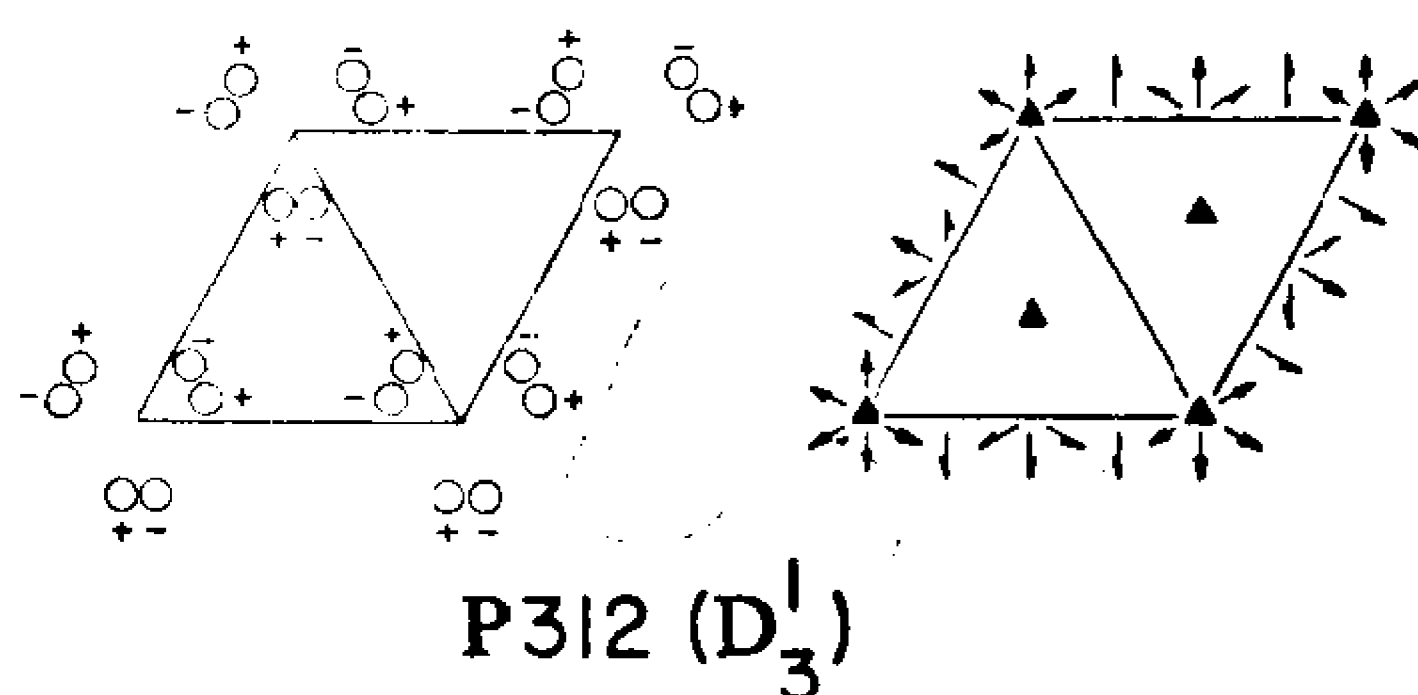


图5-23　空间群$P312(D_3^1)$的俯视图．

(2) $P321(D_3^2)$，在国际表中是第150号空间群．注意，在这种空间群符号中，我们看到第三个位置是数字1．这只是为了把它与前一种空间群区别开来的规定而已．在这里，2次轴是放在第二个可能方向，同前一种空间群的情况相比，它们绕c轴转过了30°角．现在，这些2次轴是平行于a、b轴和[110]方向的．如

图 5-24 所示。这种空间群也有六个一般等效位置，它们是 (x, y, z)、$(-y, x-y, z)$、$(y-x, -x, z)$、$(y, x, -z)$、$(-x, y-x, -z)$和$(x-y, -y, -z)$。

(3) $R3c(C_{3v}^{6})$，在国际表中是 161 号空间群。图5-25所示是这种空间群的俯视图。这里，R 代表菱形布拉菲点阵。左边图上画出了两种单胞，一种是三方单胞，另一种是菱形单胞沿[111]方向的正投影。(如果你不能理解这个图

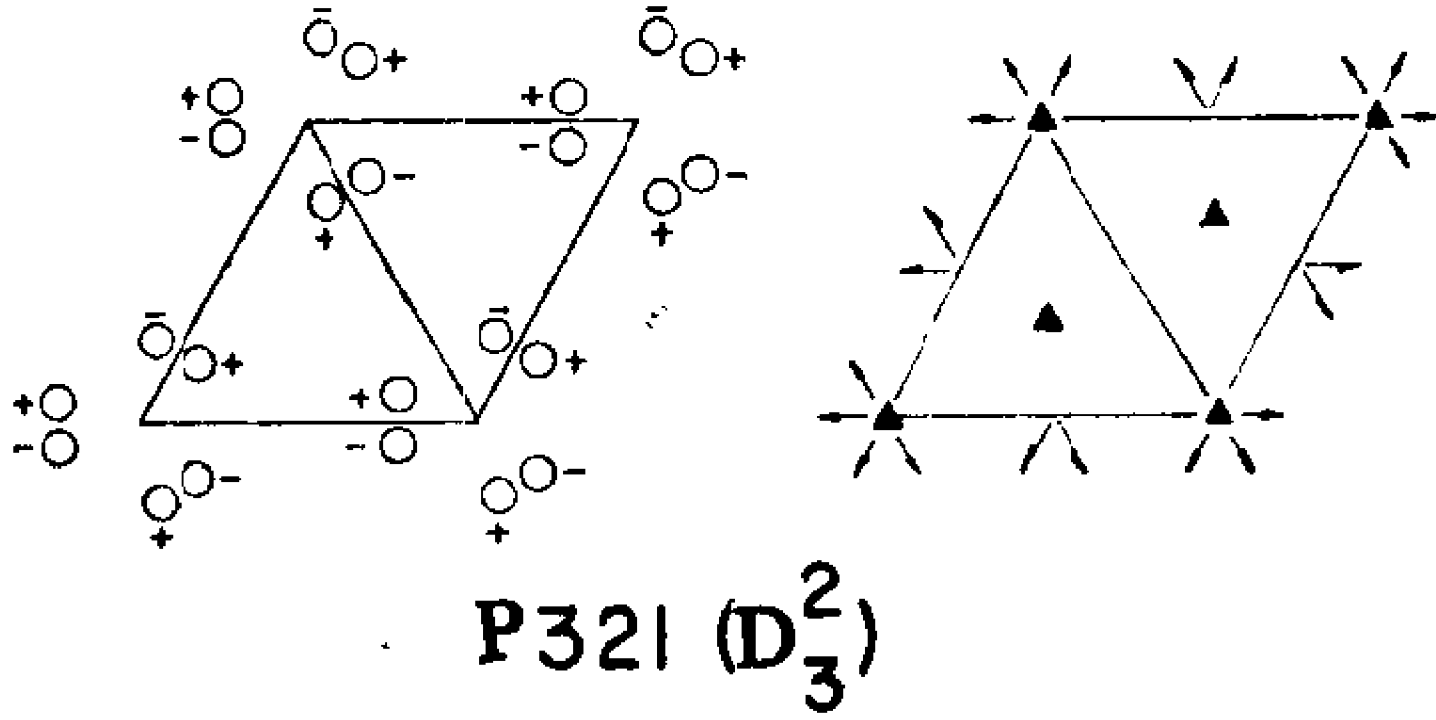


图5-24　空间群$P321(D^2{}_3)$的俯视图。

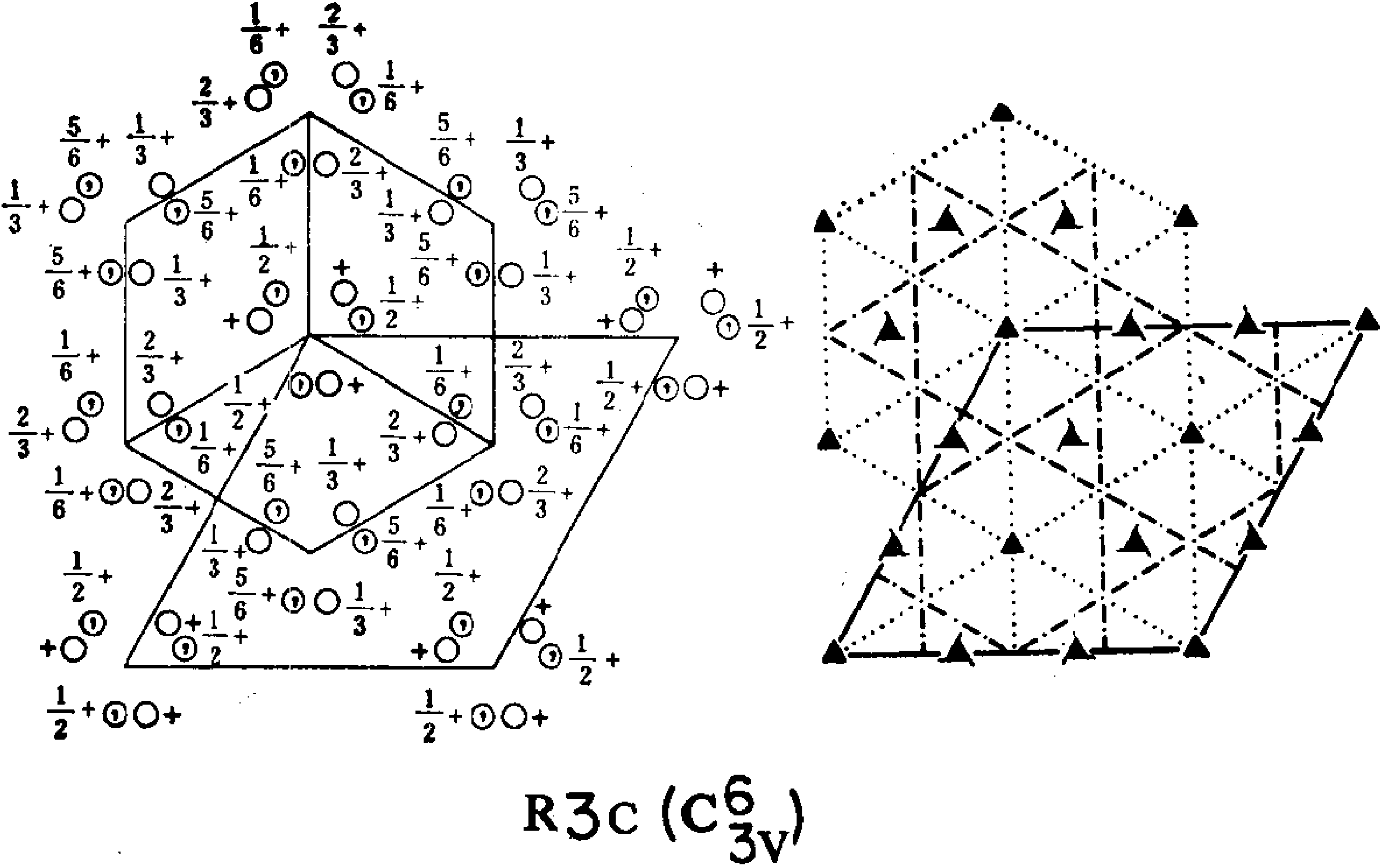


图5-25　空间群 $R3c(C_{3v}^{6})$的俯视图。

上两种单胞究竟哪个是哪个，建议再看一看图2-8。)其中c滑移面通过原点和加心位置的 3 次轴。这样作的理由，我们在第二章和第三章已经作过讨论，即，菱形点阵只是从有心的三方点阵得到

的。因此，正如c滑 移必须通过（0，0，0）一样，为了保证菱形点阵有心化，c滑移也必须通过加心位置±(2/3，1/3，1/3)。至于还有哪些其它的对称操作以及有哪些一般等效位置，我们留给读者去论证，而所有这些都由相对于六角轴的以下关系给出：

$$\left.\begin{matrix}(0,\ 0,\ 0)\\(1/3,\ 2/3,\ 2/3)\\(2/3,\ 1/3,\ 1/3)\end{matrix}\right\}+\left\{\begin{matrix}(x,\ y,\ z)\\(-y,\ x-y,\ z)\\(y-x,\ -x,\ z)\\(-y,\ -x,\ 1/2+z)\\(x,\ x-y,\ 1/2+z)\\(y-x,\ y,\ 1/2+z)\end{matrix}\right.$$

于是，总共有18个一般等效位置，对应于六个点群算符的三倍，这是因为有心化之故。当然，我们也可以反过来确定相对于初基菱形单胞的坐标。我们用方程(3-9a)的变换矩阵就可以做到这一点。为了方便，在这里再重新写出来：

$$\begin{pmatrix}x_r\\y_r\\z_r\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&1\\-1&1&1\\0&-1&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_h\\y_h\\z_h\end{pmatrix},\tag{5-28}$$

如前所述，这里的脚标r和h分别表示菱形轴和六角轴。上式可以写成简单方程，于是

$$\begin{aligned}x_r&=x_h+z_h,\\y_r&=-x_h+y_h+z_h,\\z_r&=-y_h+z_h.\end{aligned}\tag{5-29}$$

现在，把变换矩阵作用于第二个一般位置($-y$，$x-y$，z)，有

$$\begin{pmatrix}1&0&1\\-1&1&1\\0&-1&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-y_h\\x_h-y_h\\z_h\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-y_h+z_h\\x_h+z_h\\-x_h+y_h+z_h\end{pmatrix},\tag{5-30}$$

再把这个结果按照方程(5-29)写成菱形坐标，我们得到

$$-y_h+z_h=z_r,$$

$$x_h+z_h=x_r,$$

$$-x_h+y_h+z_h=y_r. \tag{5-31}$$

于是，点$(-y,\ x-y,\ z)$就变换成了$(z,x,\ y)$，这里为了方便，已经略去了脚标．按照这种方法继续下去，我们发现三方单胞原点周围的6个一般等效位置被变换成$(x,\ y,\ z)$、$(z,\ x,\ y)$、$(y,\ z,\ x)$、$\left(\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x\right)$、$\left(\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+z,\frac{1}{2}+y\right)$和$\left(\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+z\right)$①．另外12个一般位置涉及到菱形单胞的有心化，但是，如果我们对它进行此种变换，就会发现得到的结果都在菱形单胞之外，即落在邻近的单胞中．例如，对点$\left(\frac{1}{3}+x_h,\ \frac{2}{3}+y_h,\ \frac{2}{3}+z_h\right)$进行变换，我们将得到下列关系

$$1+x_h+z_h=1+x_r,$$

$$1-x_h+y_h+z_h=1+y_r,$$

$$-y_h+z_h=z_r. \tag{5-32}$$

根据平移对称性，这个结果与$(x,\ y,\ z)$等效．由此明显看出，菱形单胞体积是三方单胞体积的三分之一．它是一个初基单胞，这就是此种单胞也有用的一个原因．需要指出的是，菱形单胞共有六个一般等效位置，与点群$3m(C_{3v})$的操作数目一致．

5-5f　六方晶系　六方空间群与四方空间群相当类似，所以我们不再举例子．其中，有七种点群和一种布拉菲点阵(P)．这七种点群是6、$\bar{6}$、$6/m$、622、$6mm$、$\bar{6}m2$和$6/mmm$(C_6、C_{3h}、C_{6h}、D_6、C_{6v}、D_{3h}和D_{6h})．我们由此可以推导出附录7中所列出的27种六方空间群．

---

① 原文后三点坐标有错，已改正．——译者注

5-5g **立方晶系** 立方晶系有三种布拉菲点阵P、F和I，五种点群23、$m3$、432、$\bar{4}3m$和$m3m$(T、T_h、O、T_d和O_h)。把它们同非点式对称元素组合起来，共计得到36种立方空间群，这些都列在附录7中。

在国际表中(至少到1969年)没有给出立方空间群的图示。这是因为，立方空间群的高对称性给出的图示太复杂。对于不常接触空间群的读者，说立方空间群"复杂"，可能会觉得惊奇。归根到底，对称性愈高的东西应该愈简单。确实，立方空间群的对称性是高的，然而，一般等效位置数目是多的，这也是事实。于是，要描绘出全部对称相关点的位置，那就有困难了。如果你研究一下附录4中的对称元素表，就会发现，立方点群有12、24、或48个对称操作。这就是说，立方空间群的初基单胞中有12、24或48个一般等效位置。再考虑点阵的有心化，比如全面心，一般等效位置总数可以多达196个。而且不要忘记，每一个一般位置又可以代表一个由n个原子组成的集团，所以每个单胞就可能有196n个原子。幸好，情况并不象初看时那样坏。在所研究的立方晶系多数晶体中，通常情况下，原子并不是占据单胞的一般位置。它们常常是占有**特殊位置**。例如，某种原子可能正好在镜面上，于是单胞中这种原子的数目就只有一般位置数目的一半。可见，原子占据特殊位置就意味着单胞中原子数目的减少。在下一章，我们将要更充分地讨论这种特殊位置。在6-4节，我们将要讨论立方晶体结构的几个例子，在那里，这些重要性质将得到充分说明。

5-6 空间群的推导

230种空间群的推导主要由三个人作出：一个是苏联人E. S. 费德罗夫，一个是德国人A. 熊夫利斯，一个是英国人W. 巴洛。

他们三个人差不多同时各自独立地推导出空间群，先是费德罗夫（1890），随后不久是熊夫利斯（1890），再后是巴洛（1894）。不过，由于费德罗夫的著作是在俄国发表的，而熊夫利斯著作是以当时科学界用得较普遍的德文发表的，所以熊夫利斯方案给科学界的影响最深。至于巴洛的方案，表述的不够清楚，并且在某些方面也是不够完善的。

费德罗夫方案，主要应归功于Sohnke，Moebius和其它一些人的早期工作，其中包括把空间群分成三种类型的分类方法。这三种类型的空间群是：

1）点式空间群，根据费德罗夫的看法，这一类空间群的点式对称元素都交于一点。

2）半点式空间群，这一类空间群只有真旋转对称元素相交于一点。

3）非点式空间群，这一类空间群没有上述对称元素的交点。

作为对称操作，费德罗夫选用的是旋转、反映以及旋转-反映复合操作。他不喜欢用反演操作而用2次旋转反映代替它。费德罗夫方案的最大成功之处，可能就是由他发展的表述对称元素组合的数学方法。采用这套方案，每一种空间群都被描述为三个简单方程组成的方程组，由此推广到普遍情况，最后发现总共有230种空间群。随后，费德罗夫又进一步提出并证明：假定把晶体看成是由凸多面体在整个空间堆砌而成，而这种凸多面体由成对的面围成，那也可以得到同样结果。然而，很难理解的是，费德罗夫在这套方案中竟然把某些空间群排除在外，他认为这些空间群对于实际晶体结构是不可能的。这些空间群是$Fdd2(C_{2v}^{19})$、$Fddd(D_{2h}^{24})$、$I\bar{4}3d(T_d^6)$、$P4_332(O^6)$和$P4_132(O^7)$。不管费德罗夫是怎么考虑的，实际上，我们现在已经知道有几种晶体结构是属于这些空间群的。不过，费德罗夫在逻辑上的错误并不容易发

现. 如果要详细了解这个问题，建议读者去阅读由 D. Harker and K. Harker 译成英文的费德罗夫文集.

现在，我们回到熊夫利斯方案上来，因为这套方案在文献中用得更多，所以我们应该讨论得详细些. 这套方案的基本概念简单，系统处理直接了当，这同样要归功于 Sohnke 和其它一些人的早期工作. 对这套方案的正确评价，将使我们对空间群本身有更深入的理解.

按熊夫利斯方案确定230种空间群，是从5-2节对点式空间群的概括介绍开始的. 然后，考虑各种可能的滑移面和螺旋轴. 最后，再把描述空间群所必需的各种可能的点阵（即全部平移对称操作）和另外 h 个空间群操作结合起来. 这里，h是空间群点群的操作数目. 这h个空间群操作与空间群点群的h个操作是同形的，这一点，我们在5-5节中曾做过讨论，我们还将在6-6节中给出证明. 这个复杂的概念实际上是相当简单的. 例如，如果对于某个给定的点阵和点群，其点式空间群中有对称操作4(C_4)，那么，与此相应的非点式空间群中，就只可能有对称操作4_1、4_2 和 4_3. 同样，点式操作 $m(\sigma)$，在非点式空间群中就只能由各种滑移面替换. 于是我们看到，尽管工作量很大，但还是有限的，并且有完全确定的范围. 为了了解这套方案的程式，并使其要点更清楚，我们在下面给出一些例子.

要说明上述各点，三斜空间群是太简单了，而在任何情况下，5-2节所述的方法已能很完善地确定这两种空间群. 这是因为，只有一个P点阵需要考虑，于是，点群1 (C_1)给出的空间群，熊夫利斯符号为C_1^1，点群$\bar{1}$(C_i)给出的空间群，熊夫利斯符号为C_i^1(按国际符号分别为$P1$和$P\bar{1}$).

对于单斜晶系，比较容易看出这套方案是如何运用的. 这种晶系只有两种空间点阵，即P点阵和B点阵，而具有单斜对称性

的点群有$2(C_2)$、$m(C_s$或$C_{1h})$和$2/m(C_{2h})$。正如5-2节所讨论的，我们立即可以求得六种点式空间群，它们都已列在表 5-1 中。现在，由点群 $2(C_2)$ 出发，我们也可以确定单斜晶系的全部空间群，包括具有点群 $2(C_2)$ 的非点式空间群。和 5-2 节完全一样，我们由初基点阵和点群 $2(C_2)$出发，得到的第一个空间群是 C_2^1（国际符号是$P2$）。其次，我们知道，如果用 2_1 替换 2 次轴作为对称操作，那么，所得到的空间群 点 群 仍 然是 $2(C_2)$，所以我们可以试一试这种替换。如果这样做了，就得到一个不同于 C_2^1 的新空间群，我们可以称它为$C_2^2(P2_1)$。现在，在点群为 $2(C_2)$ 的空间群中，已经不可能再有其它非点式操作了。于是，我们继续讨论底心点阵，并立即得到一种点式空间群，我们称之为 $C_2^3(B2)$。下一个可能性是考虑 2_1 轴与B点阵的结合，这样作了之后，得到的是与C_2^3相同的空间群，只是原点有了移动。所以这时没有得到新的空间群。综上所述，我们用这种方法所得到的三种独立的空间群是$C_2^1(P2)$、$C_2^2(P2_1)$和$C_2^3(B2)$。

现在，我们继续讨论点群为$m(C_s)$的单斜空间群。这里我们知道，唯一可能的非点式操作是b滑移。于是，我们由P点阵和$m(C_s)$操作开始，得到 $C_s^1(Pm)$。进而我们发现，$C_s^2(Pb)$ 是与前一种不同的空间群。对于底心点阵，我们得到空间群 $C_s^3(Bm)$和$C_s^4(Bb)$。这样，我们就得到四种独立的空间群。

对于点群为 $\frac{2}{m}(C_{2h})$ 的单斜空间群，有四种可能的对称操作组合：$\frac{2}{m}$、$\frac{2_1}{m}$、$\frac{2}{b}$和$\frac{2_1}{b}$。把这些同P和 B 两种点阵结合，我们就得到六种新空间群。这些可以非常好地表示为两个群的直接乘积，从而使方法简化。

$$C_{2h}^1 = C_2^1 \times \{E,\ \sigma\} \quad 或 \quad P\frac{2}{m} = P2 \times \{1,\ m\}$$

$$C_{2h}^2 = C_2^2 \times \{E,\ \sigma\} \quad 或 \quad P\frac{2_1}{m} = P2_1 \times \{1,\ m\}$$

$$C_{2h}^3 = C_2^3 \times \{E,\ \sigma\} \quad 或 \quad B\frac{2}{m} = B2 \times \{1,\ m\}$$

$$C_{2h}^4 = C_2^1 \times \{E,\ b\} \quad 或 \quad P\frac{2}{b} = P2 \times \{1,\ b\}$$

$$C_{2h}^5 = C_2^2 \times \{E,\ b\} \quad 或 \quad P\frac{2_1}{b} = P2_1 \times \{1,\ b\}$$

$$C_{2h}^6 = C_2^3 \times \{E,\ b\} \quad 或 \quad B\frac{2}{b} = B2 \times \{1,\ b\}$$

这种表示法对熊夫利斯和国际表中空间群的阶次实际上也给出了说明。

一般说来，因为其它晶系的推导比较困难，所以我们不得不到此为止。不过，有时也会遇到很简单情况，例如，六方晶系，只有一种P点阵，我们立即可以导出六种空间群C_6^1到C_6^6($P6$、$P6_1$、$P6_5$、$P6_2$、$P6_4$、$P6_3$)。然而，为了强调这种推导仍然是可能进行的，我们再对一种空间群稍多一些的晶系做一个简单的讨论。

现在，我们来考虑正交晶系，特别是把注意力集中于点群$mm2$(C_{2v})和初基点阵的结合上。由此，我们可以得出10种空间群。得出这么多空间群，是因为各种点式和非点式的平面不一定包含2次轴或2_1轴(此处，我们是将它取为c轴)。这些竖直的平面可以离开2或2_1轴一个距离$\frac{a}{4}$或$\frac{b}{4}$。这里，产生$\frac{1}{4}$位移的原因类似于5-5c节中空间群$P2_12_12_1$的三个螺旋轴所发生的情况。为了简明扼要，我们可以把这些空间群表述为$C_2^1(P2)$或$C_2^2(P2_1)$与一个群的直接乘积，而后面这个群中含有垂直于a轴并且通过$x=0$点的镜面σ，或者，通过$x=\frac{1}{4}$点的同样镜面。于是，所得到的这十种空间群是

$$Pm-2 = Pmm2 = C_{2v}^1 = C_2^1 \times \{E,\ \sigma\}$$

$$Pm-2_1 = Pmc2_1 = C_{2v}^2 = C_2^2 \times \{E,\ \sigma\}$$

$$Pc-2 = Pcc2 = C_{2v}^3 = C_2^1 \times \left\{E,\ \left\{\sigma \middle| \frac{\mathbf{c}}{2}\right\}\right\}$$

$$Pm'-2 = Pma2 = C_{2v}^4 = C_2^1 \times \{E,\ \sigma'\}$$

$$Pc'-2_1 = Pca2_1 = C_{2v}^5 = C_2^2 \times \left\{E, \left\{\sigma' \middle| \frac{\mathbf{c}}{2}\right\}\right\}$$

$$Pn-2 = Pnc2 = C_{2v}^6 = C_2^1 \times \left\{E,\ \left\{\sigma \middle| \frac{(\mathbf{b}-\mathbf{c})}{2}\right\}\right\}$$

$$Pm'-2_1 = Pmn2_1 = C_{2v}^7 = C_2^2 \times \{E,\ \sigma'\}$$

$$Pb'-2 = Pba2 = C_{2v}^8 = C_2^1 \times \left\{E,\ \left\{\sigma' \middle| \frac{\mathbf{b}}{2}\right\}\right\}$$

$$Pn'-2_1 = Pna2_1 = C_{2v}^9 = C_2^2 \times \left\{E,\ \left\{\sigma' \middle| \frac{(\mathbf{b}+\mathbf{c})}{2}\right\}\right\}$$

$$Pn'-2 = Pnn2 = C_{2v}^{10} = C_2^1 \times \left\{E,\ \left\{\sigma' \middle| \frac{(\mathbf{b}+\mathbf{c})}{2}\right\}\right\}$$

除了左边的符号以外，我们使用的都是标准的国际符号和熊夫利斯符号。最左边符号表示此种空间群绝对必需的对称操作，而最右边是直接乘积的简写符号。最左边符号所表述的是P点阵和2或2_1轴，而这两种轴分别属于熊夫利斯空间群C_2^1或C_2^2，并平行于c轴。这里还有另一个符号，代表垂直于a轴(因此放在符号的第一个位置)并通过$x=0$或$x=\frac{1}{4}$点的平面，其中带撇的是通过$x=\frac{1}{4}$点的平面。符号m、b、c和n仍然按通常的方法表示滑移的方向。在最左边的符号中，第二个位置的破折号，表示此处的对称元素可以从其它已有的资料推导出来。

问题的复杂性开始明朗了，尽管这种问题显然是有限的。读一读熊夫利斯的原著是很有好处的，因为它可以使我们了解早期是如何创造性地确定230种空间群的。

5-7 二维空间群

在第四章中，我们曾经讨论过十种2维点群。为了得到**2维空间群或平面群**，我们必须把十种2维点群与五种二维点阵组合起来。仿照5-2节作过的那样，如果把点群与点阵组合起来产生点式平面群，那么我们总共得到13种点式平面群，其中两种（$P3m1$和$P31m$）只是对称元素相对于点阵的取向不同（与空间群$P3m1$和$P31m$一样）。在二维点阵中可能有的非点式对称操作，只有对**ab**面上某一条直线反映的滑移，它的符号是g。我们在三维空间群中所遇到过的所有其它非点式操作都涉及一般点跑出平面的运动，因而在这里都被排除了。考虑了滑移线g之后，又导出四种非点式平面群，使平面群总数增加到17种。这些平面群都在表5-2

表5-2　17种二维空间群

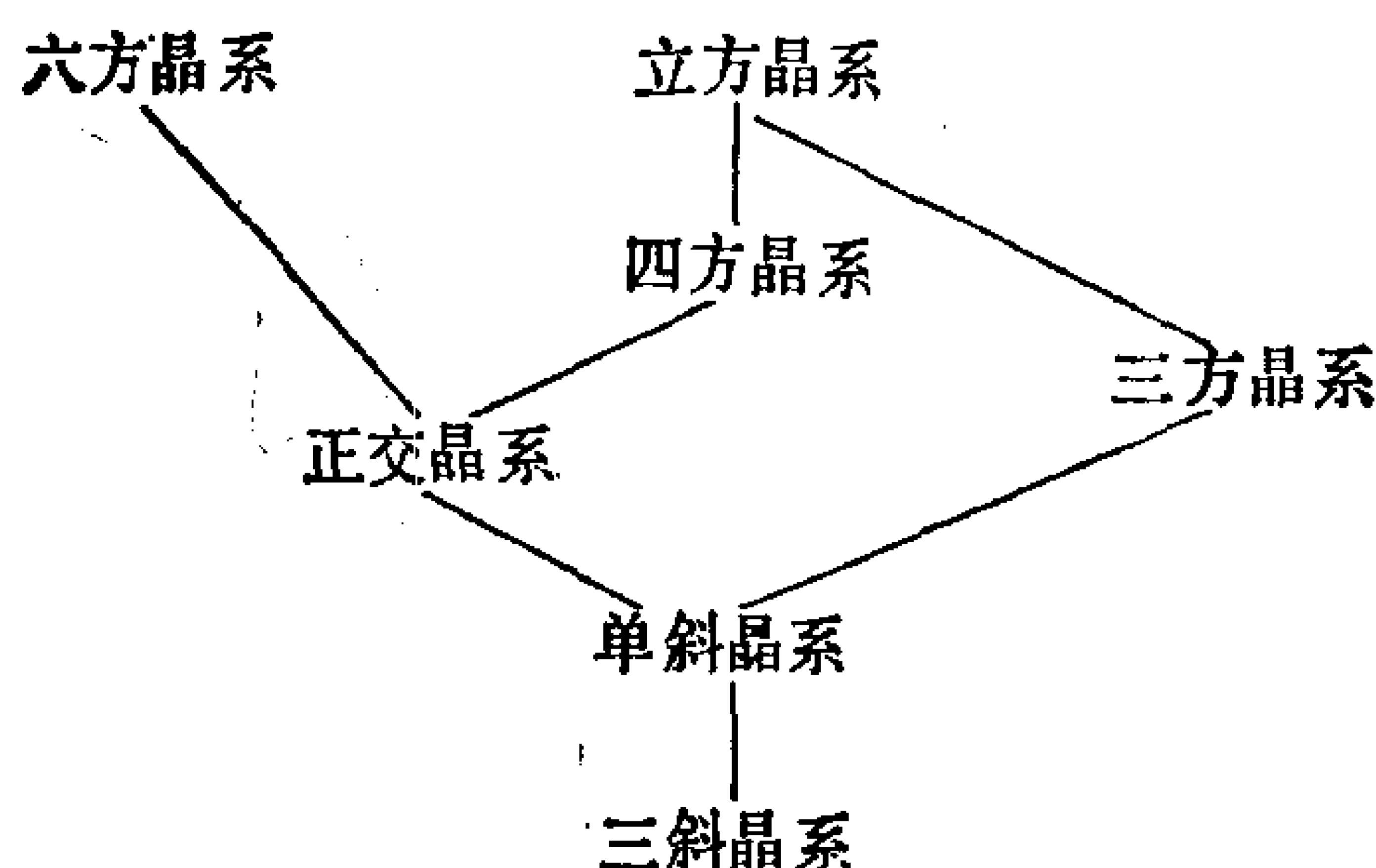
点阵	点群	空间群符号 完全符号	空间群符号 简略符号	序号
斜形	1	$p1$	$p1$	1
p	2	$p211$	$p2$	2
矩形	m	$p1m1$	pm	3
p或c		$p1g1$	pg	4
		$c1m1$	cm	5
	$2mm$	$p2mm$	pmm	6
		$p2mg$	pmg	7
		$p2gg$	pgg	8
		$c2mm$	cmm	9
正方形	4	$p4$	$p4$	10
p	$4mm$	$p4mm$	$p4m$	11
		$p4gm$	$p4g$	12
六方形	3	$p3$	$p3$	13
c	$3m$	$p3m1$	$p3m1$	14
		$p31m$	$p31m$	15
	6	$p6$	$p6$	16
	$6mm$	$p6mm$	$p6m$	17

中列出．对于能画出空间群图示的读者来说，画出所有这些平面群的图示应当是一件很简单的事情．结果如何，可以查阅国际表来验证．值得注意的是，平面群符号的次序与三维空间群符号的次序不是完全相同的（参阅国际表中的3.2.1表）．

问　题

1．在某一晶系内，证明布拉菲点阵总是属于全对称点群．

2．下面的图表示出**七种晶系的互相联系**，其中每一种晶系都可以由连线上面的晶系经过一个无限小变形而得到，试证明之．设想把某一物体放在某一晶系的阵点上．证明：(a)此物体所具有的全部对称元素也一定是此种点阵所具有的（当然，点阵可能具有更多的对称元素）．(b) 物体一定**至少**有一个对称元素，是联系图中下一个晶系的点阵所没有的．



3．证明：除$\bar{2}(S_2)$之外，非真旋转和平移τ的组合并不是对称操作．

4．画出空间群C_4^1、C_{4v}^1和C_{4h}^1的俯视图．由此确定出它的国际符号和导出的全部对称元素．

5．画一个二维点阵，在靠近每个阵点的一般位置上画一个符号“6”．然后再加上一些符号形成一个图案，使其中每一个阵点处的点对称性是2．最后，画出图案中的单胞，并用红色标出它所具有的各种对称元素．重复上述过程，画出另外一些图案，使其中每一个阵点处的点对称性分别是m、$mm2$、4和$4mm$．对于你所画出的每一种图案，请在其点阵上给出与其点对称性相适应的**a**、**b**和γ．

6．利用空间群俯视图比较$Cmm2$和$Pmm2$．

7．求下列对称元素作用于一般点(x, y, z)所产生的点的坐标：(a)先受$\left(x, \frac{1}{4}, z\right)$的$c$滑移面作用，随后受$\left[o, y, \frac{1}{4}\right]$方向的$2_1$轴作用．(b)先

受$(x, 0, z)$的n滑移面作用，随后受$\left[\frac{1}{4}, 0, z\right]$方向的$4_2$轴作用。如果把这两种对称操作的次序反过来，又得到什么结果？

8．画出$Cbc2_1$、$Pmba$、$Abc2$和$Pnma$的空间群俯视图，给出一般等效位置。

9．考察国际表中空间群$P4nc(C_{4v}^6)$（第104号）。将垂直于a的n滑移面作用于一般点(x, y, z)，得到的结果是什么？将平行于对角$[1\bar{1}0]$方向的n滑移面作用于一般点(x, y, z)，得到的结果又是什么？注意，第一种情况包含有$\frac{(\mathbf{b}+\mathbf{c})}{2}$平移，第二种情况包含有$\frac{(\mathbf{a}+\mathbf{b}+\mathbf{c})}{2}$平移。

10．参照5-6节关于P点阵和$mm2(C_{2v})$点群结合得出空间群的讨论，证明：$Pb-2$、$Pb-2_1$和$Pc-2_1$与那一节列出的总表中某些空间群相同，但有重新定义的a轴和b轴。

11．求对应于下列变换的惯用对称元素的类型和位置：

$$(x, y, z) \rightarrow \left(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y^{①}, \frac{1}{2}+z\right)$$

$$(x, y, z) \rightarrow \left(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z\right)$$

$$\left(\frac{1}{4}+x, \frac{1}{4}+y, \frac{1}{4}-z\right) \rightarrow \left(\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z\right)$$

$$\left(y-z, y, \frac{2}{3}-z\right) \rightarrow \left(y-x, -x, \frac{1}{3}+z\right)$$

---

① 原文误为$\frac{1}{2}-x$，已改正．——译者注。

第六章　空间群的性质

6-1 引　言

在这一章中，我们所要阐述的是如何从晶体空间群的知识获得那些对固体科学家有直接意义的非常大量的资料.正常情况下，固体科学家所研究的晶体是空间群和结构已知的晶体. 这里，有一系列可能提出或必将提出的问题：

(a) 晶体中各种不同原子的位置如何？

(b) 这些不同原子表现为何种对称性？

(c) 它们同其它等同原子是如何联系的？

(d) 空间群所允许的等同原子的最多数目是多少？

(e) 空间群对宏观性质有些什么限制？

(f) 晶类和布拉菲点阵是什么？

(g) 空间群的点群是什么？它的意义何在？

(h) 滑移面和螺旋轴取代了点操作成为对称操作时，其意义如何？

(i) 这些滑移面和螺旋轴(它们是对称操作)同单纯的点操作(它们不一定是对称操作)之间的关系(同形性或一一对应关系)如何？

(j) 我们怎样才能找到为了完全识别空间群所必需的最少数目的对称操作？

这些就是人们将会提出的或者意识到的各种类型的问题. 这些问题可能来自人们对原子位置本身的研究，也可能来自晶格振动、电子能带理论或其它某些固体问题的研究. 在本章中我们要

回答这些问题。

根据量子力学概念，由于空间群描述了晶体的全部空间对称性，所以，我们应能从空间对称性确定哈密顿函数的全部精确解。这意味着，我们需要描述的问题是所有不同的本征函数在对称操作之下如何相互变换，而这个问题与用空间群点群的不可约表示和波矢k来标记本征函数所要做的事其实是同一回事。这里，我们不准备讨论那些与空间群的不可约表示有关的专门问题。不过，我们将阐明如何将空间群的对称操作同32种点群特征标表(附录8)中给出的操作联系起来。

显然，要回答这些问题，多数情况下只涉及简单的几何学，但有些情况下则需要涉及群论。在本章中，对于空间群和晶体结构已知的情况，我们将从读者容易理解的一些简单问题开始，而将一些比较复杂的问题放在本章的末尾。我们在这里所说到的有些内容不可避免地会同以前章节中讨论过的主要内容重复。因而，在某种程度上这一章可以由读者自己阅读，并把它作为关于空间群主要特征的一个总结。

6-2 晶体结构和空间群

晶体结构由点阵加基元(有时称为**点阵复容**)描述。**基元**是原子(或任何实体)的集合，它与点阵中的一个阵点对应，而阵点则按平移对称性在整个空间周期重复。这一概念可以表述为

$$\text{晶体结构}=\text{点阵}+\text{基元}.$$

于是按照定义，任何具有此种结构的物体就是**晶体**。

结晶学家通常用X射线衍射方法就可以相当容易地确定某种特定晶体的晶系以及单胞的几何形状。而点群和空间群的确定则常常比较困难。为做到这一点，通常的方法是对X射线衍射斑点进行研究，确定哪些斑点系统出现或哪些斑点系统消光。已经知

道，有心点阵和非点式对称元素将使某些X射线衍射斑点强度为零．因此，原则上说，反过来通过某些X射线衍射斑点系统消光情况的研究，就能确定点阵的有心化和非点式对称元素的存在．然而，人们常常发现满足这些X射线衍射条件的仍然有好几种可能的空间群，要做出正确的选择可能是非常困难的．例如，在4-6节对11种劳厄群所做的简短讨论中曾经指出，X射线衍射花样常常被加进了一个反演中心．这样一来，为了区分中心对称空间群和非中心对称空间群，可能不得不借助于对晶体其它性质的考察．即是说，可能必须考察一下晶体是否表现出极化性质，比如热电性和压电性等．换句话说，可能不得不对所有的可能性都试一试，看看哪种结果符合得最好(试探法)．

一旦知道了空间群和每个单胞中含有几个化学式单位(或分子)，常常就可以推测出单胞中各原子的相对位置．每一单胞中所含化学式单位的数目n，通常可以由测定晶体密度ρ及单胞体积V来确定．即由$n=\rho NV/M$给出，此处M是分子量，N是阿伏伽德罗常数．但是，除了一些简单的化合物之外，完整的晶体结构分析必须相当准确地定出原子的精确位置，即是说，需要定出这些原子究竟是在某种特殊位置还是在一般位置，它们的分数坐标(x, y, z)的值如何．这就是所谓**晶体结构测定**所包含的内容，包括空间群的测定和单胞中各原子位置的测定．通常此项工作是通过仔细测量X射线衍射强度来进行的，而此强度则正比于散射X射线振幅的平方．根据这一点，如果知道了各个散射波之间的全部位相关系，就可以求得整个晶体结构．一般说来，这些位相关系不可能直接测定．如何确定这些位相关系一直是晶体结构分析中最大的难题之一．为了解决所谓“位相问题”，几种先进的方法已经提出来好几年，其中包括用以改进试探结构的最小二乘法和统计论证法(直接法)．现在，大多数晶体结构的确定，至少是

那些单胞中原子数目相当少(比如少于100)的晶体结构的确定，已不再是困难问题，而那些从来都很费时间的运算，在某种程度上已经可以在计算机上自动进行了。关于晶体结构测定的详细介绍，可以查阅任何一本标准的X射线结晶学著作。例如，Lipson *and* Cochran所著的"晶体结构测定"(*The Determination of Crystal Structures*)就是一本相当好而值得一读的书。

对于给定成分的化合物，为了弄清楚它的晶体结构是否已经测定,可以查阅几种原著和杂志。无疑,读者对化学文摘和物理文摘是熟悉的，这常常是一个有用的出发点。查阅某些结晶学杂志，比如*Acta Crystallographica*和*Zeitschrift für Kristallografie*等的索引也是很有用的。其它可以查阅的有用资料有Wyckoff汇编的题为"晶体结构"(*Crystal Structures*)的丛书，也可以查阅结构报告(*Structure Reports*)。有关这方面参考资料的较完备的书目已在本书的参考书目中列出。为了了解晶体结构资料通常是如何给出的，此处列举了矿物石灰石($CaCO_3$)的资料作为一个代表性实例如下：

$R\bar{3}c(D_{3d}^{6})$

Ca在 $6(b): 0, 0, 0$

C在 $6(a): 0, 0, \frac{1}{4}$

O在$18(e): x, 0, \frac{1}{4}$，此处$x=0.257$

这里给出的资料已足够使我们画出晶体结构图形。虽然在石灰石的单胞中总共有30个原子，然而，如我们所看到的，没有必要给出所有这些原子各自的位置，而只要给出三个基本位置就行了，至于其余27个原子的位置则由空间群对称性就可以确定。这一事实正说明，对称性的应用使某些原本十分复杂的事物描述起来竟变得如此简练。这些原子的位置就用它们的分数坐标表示，并给

以各种不同的标记符号，例如Ca原子的位置记为6(b)。这些符号的含意在下一节将做详细介绍。

6-3 国际表中“代表性”的一页

空间群共有230种，我们可以挑选任何一种作为“代表”。在这里，我们将挑选几种空间群作为例子，给出国际表中有关各页的资料，并讨论这些资料的含义。

首先，让我们总结一下前一章中讨论过的一些重要概念。在5-1节中我们已经给空间群这一名词下过定义。如已指出，空间群的对称操作中包括了全部初基点阵平移$\{1|\mathbf{t}_n\}$。点阵可以认为是无限的，也可以认为是有限而带有周期性边界条件的。在后一种情况下，我们令m等于有限点阵中平移的对称操作数目。除了这些平移操作之外，还要有h个对称操作，包括点对称操作，滑移对称操作或螺旋对称操作。因此，空间群总共有hm个对称操作。我们把这h个操作称为“基本的”操作，而把其它由这h个操作和初基点阵平移相乘产生的点操作、滑移操作或螺旋操作称为“非基本的”操作。（不过，我们要一再强调指出，它们全都是空间群的对称操作。）至于确切地说，我们究竟要将哪些对称操作作为基本操作，则常常是一个需要考究的问题。这里的h就等于空间群点群的阶。这一点以及与此有关的问题，实际上早已在第五章中讨论过。我们在后面还会遇到这一重要概念。

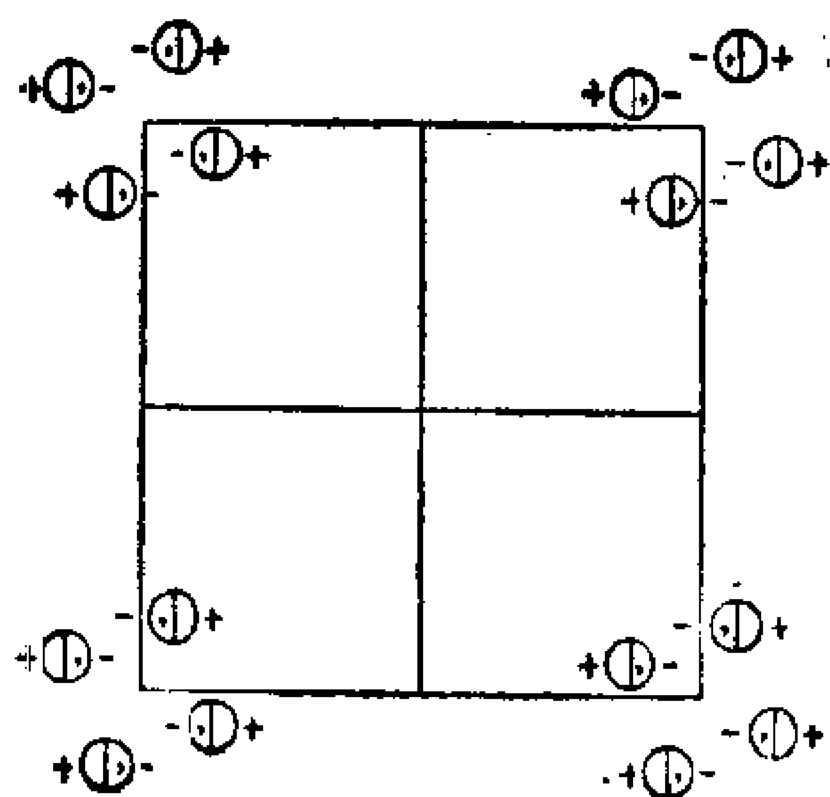
为了用合适方法描述对称操作，我们采用常用的赛兹算符即用$\{R|\mathbf{t}\}$表示作用于空间一点的一个操作，此处R代表旋转或反映，$\mathbf{t}$代表平移。于是单纯的初基点阵平移按国际符号则表为$\{1|\mathbf{t}_n\}$，按熊夫利斯符号则表为$\{E|\mathbf{t}_n\}$，此处$\mathbf{t}_n=n_1\mathbf{a}+n_2\mathbf{b}+n_3\mathbf{c}$。而描述空间群所必需的另一些对称操作则表为$h$个算符$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，此处$\boldsymbol{\tau}$为初基点阵矢量的分数，也可能为零。至于那些非基本对

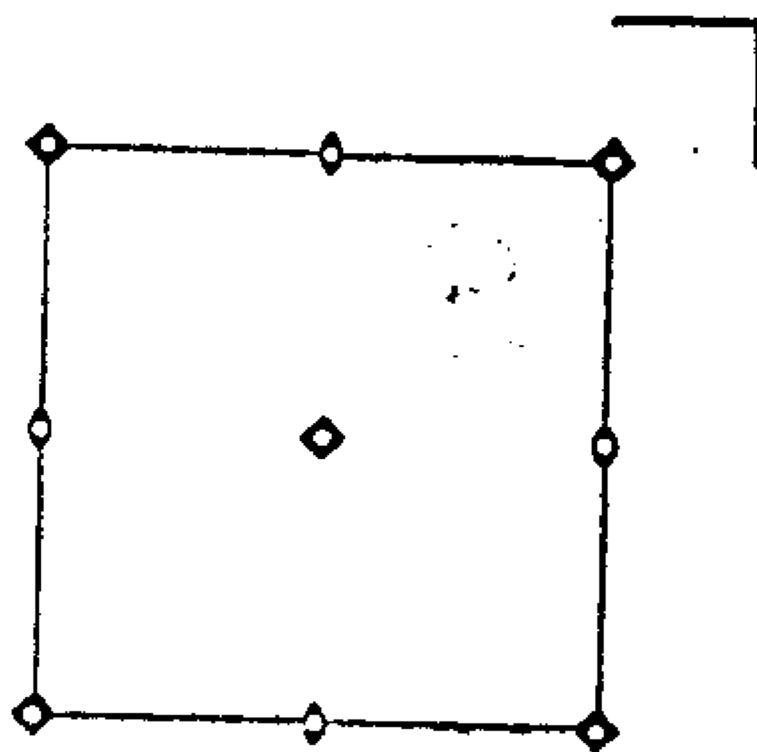
称操作，当然也可以用同样方法表示。结晶学家倾向于在单胞中对不同的对称操作取不同的原点。不过，相对于**同一个**原点表示不同的对称操作也是可能的，我们在后面将阐明如何做到这一点。

6-3a　国际表中的一页　图6-1a所示是国际表中空间群$P4/m(C_{4h}^1)$的一页，图6-1b所示是$P4/n(C_{4h}^3)$的一页。我们首先介绍一下页顶上从右到左的符号。右上角第一个符号是空间群的国际符号，它下面是空间群的熊夫利斯符号。接着，在它的左边是空间群序号。空间群序号从三斜晶系空间群$P1$开始，其序号为1，依次编到立方晶系空间群$Ia3d$为止，最后一个序号为230。如果在提出晶体数据的同时一并指明其空间群序号，我们就可以根据序号迅速找到这一特定的空间群资料。再往左是空间群的"完全"国际符号。对于此处所举的两个例子，我们看到"完全"符号同最右边的"简略"符号相同。再往左，是按国际符号写出的点群符号(此处为$4/m$)，然后，最左边的是晶系名称(此处为四方晶系)。在讨论国际表中所给的其余资料之前，我们应该先回过头来看看这些不同的符号，并比较详细地讨论一下通过这些符号我们能够了解到些什么。

6-3b　空间群符号　在国际符号中，空间群符号的第一个字母代表点阵类型，P为初基的，I为体心的，F为面心的，C(或A，或B)为底心的(或单面心的)，R为菱形的，这在第三章中已完全讨论过。于是，根据这些符号以及它所属的晶系，我们也就知道了正在研究的究竟是14种布拉菲点阵中的哪一种，并由此定出这一页上其余资料所用到的惯用单胞(见附录3)。在大写字母之后，有完全的和简略的两种符号。在这两种符号中，究竟写出哪些数字和字母，这与空间群的对称操作有关。我们在第四章和第五章中已经对此做过讨论。读者还记得，符号$\frac{4}{m}$表示有一个4

$P4/m$
C_{4h}^1





原点在中心(4/m)

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标	反射条件
				一般位置
8	*l*	1	x,y,z; $\bar{x},\bar{y},z$; $x,y,\bar{z}$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\bar{y},x,z$; $y,\bar{x},z$; $\bar{y},x,\bar{z}$; $y,\bar{x},\bar{z}$.	hkl: hk0: 00l: 无条件
				特殊位置
4	*k*	*m*	$x,y,\frac{1}{2}$; $\bar{x},\bar{y},\frac{1}{2}$; $\bar{y},x,\frac{1}{2}$; $y,\bar{x},\frac{1}{2}$.	无条件
4	*j*	*m*	$x,y,0$; $\bar{x},\bar{y},0$; $\bar{y},x,0$; $y,\bar{x},0$.	
4	*i*	2	$0,\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},0,z$; $0,\frac{1}{2},\bar{z}$; $\frac{1}{2},0,\bar{z}$.	hkl: $h+k=2n$
2	*h*	4	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$.	无条件
2	*g*	4	$0,0,z$; $0,0,\bar{z}$.	
2	*f*	2/m	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$.	hkl: $h+k=2n$
2	*e*	2/m	$0,\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,0$.	
1	*d*	4/m	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	无条件
1	*c*	4/m	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.	
1	*b*	4/m	$0,0,\frac{1}{2}$.	
1	*a*	4/m	$0,0,0$.	

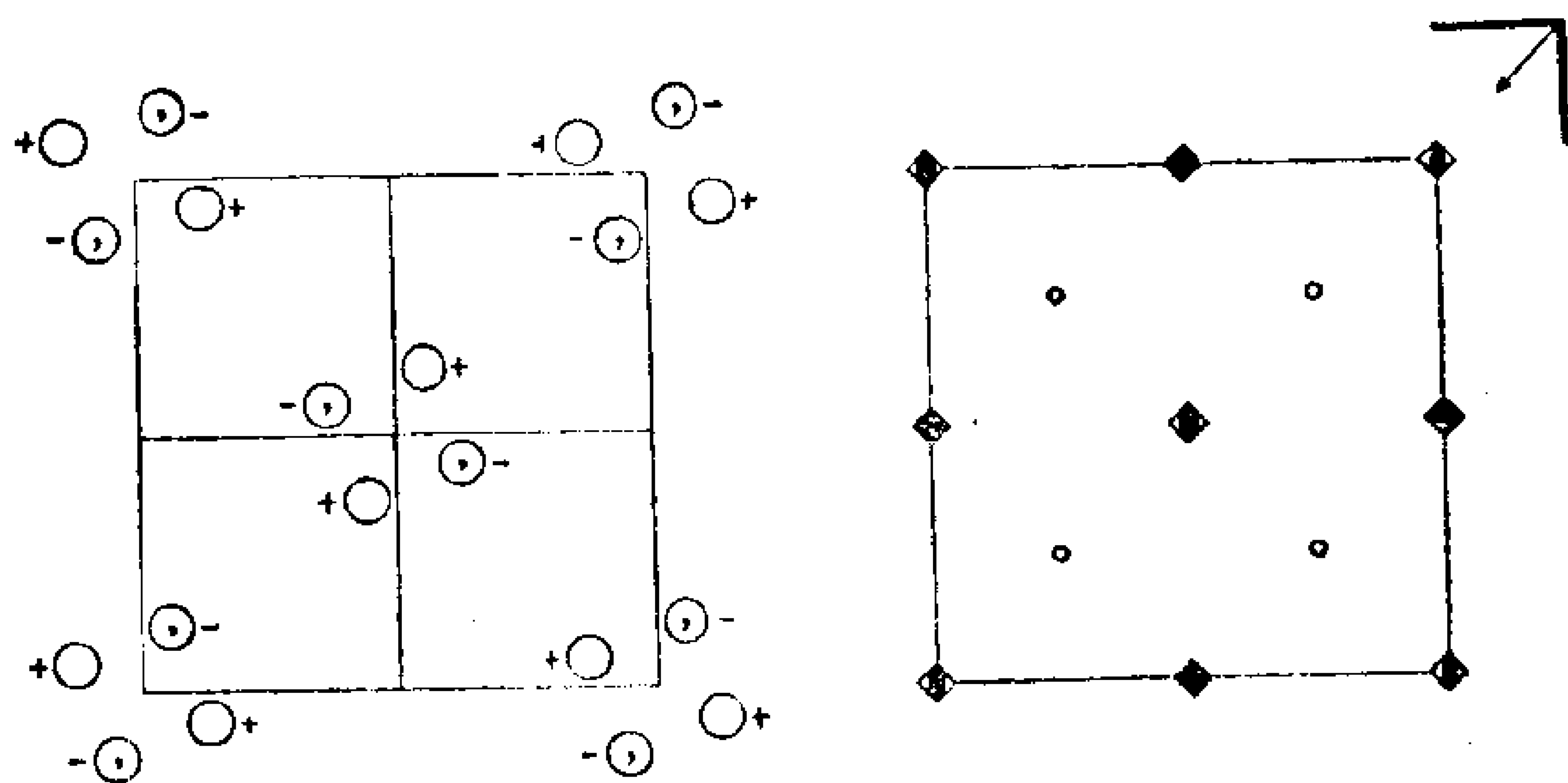
图 6-1a 国际表中空间群$P4/m(C_{4h}^1)$的一页.

次对称轴和一个与此轴垂直的镜面. 同样, $\frac{4}{n}$表示有一个 4 次轴和一个与此轴垂直的 n 滑移面.(附录 6 中给出了有关此种符号的全面总结.)简略的国际符号是最常用的, 因为它既简洁地描述了空间群, 也能使人们由此找出此种空间群所具有的全部对称操作. 在第五章中已经给出了许多如何做到这一点的例子. 完全的国际符号能将更具体一些的资料表示出来, 不过, 那些增加的对称操作总能够从简略符号中的对称操作导出, 这正是人们常常不用这种完全符号的原因. 尽管如此, 完全符号在特定情况下也还是有用的, 因为它能立刻告诉我们另一些对称元素所在之处.

空间群的熊夫利斯符号, 在图6-1a 和 6-1b 中依次为 C_{4h}^1 和 C_{4h}^3, 则只包含很少量的空间群信息. 因为, 具有相同点群的各种空间群仅用一组数字区分开, 要从这些数字分别导出各个空间群的操作是不可能的. 只有上标为"1"的通常是用来表示点式空间群(没有滑移面或螺旋轴), 但除这一小点信息以外, 上标的其它数字基本上是任意的. 不过, 在另一方面, 熊夫利斯符号也有它的优点, 这就是它允许自由选取单胞轴, 而国际符号则不行. 例如, 对于空间群 $P\frac{4}{m}(C_{4h}^1)$, 我们可以选取另一种单胞, 其体积是最小单胞的两倍, **a**轴和 **b** 轴与最小单胞的轴交成45°角. 这样一来, 它的符号就应改为 $C\frac{4}{m}$ (C_{4h}^1), 因为这种新选取的单胞是底心的. 另外, 在图 6-1 所示的两个例子中, 符号 C_{4h} 是表示有一个 4 次对称轴和一个与此轴垂直的反映面, 这正好同国际符号$\frac{4}{m}$的含意相同.

6-3c 点群 我们看到, 从空间群的熊夫利斯符号立即可以

四方 4/m	$P4/n$	No. 85	$P4/n$ C_{4h}^{3}



原点在$\bar{4}$，距$\bar{1}$为$\frac{\bar{1}}{4}$，$\frac{1}{4}$，0（与下面选的原点比较）

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标	反射条件
				一般位置
8	g	1	x,y,z; $\bar{x},\bar{y},z$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+y,\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-y,\bar{z}$; $\bar{y},x,\bar{z}$; $y,\bar{x},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}+x,z$; $\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}-x,z$.	hkl: 无条件 $hk0$: $h+k=2n$ $00l$: 无条件
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
4	f	2	$0,0,z$; $0,0,\bar{z}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}$.	hkl: $h+k=2n$
4	e	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$.	hkl: $h,k=2n$
4	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},0$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},0$; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},0$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},0$.	hkl: $h,k=2n$
2	c	4	$0,\frac{1}{2},z$; $\frac{1}{2},0,\bar{z}$.	无附加条件
2	b	$\bar{4}$	$0,0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	hkl: $h+k=2n$ (a and b)
2	a	$\bar{4}$	$0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$.	

原点在$\bar{1}$，距$\bar{4}$为$\frac{1}{4}$，$\frac{\bar{1}}{4}$，0（与上面选的原点比较）

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标	反射条件
8	g	1	x,y,z; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-y,z$; $\frac{1}{2}-y,x,z$; $y,\frac{1}{2}-x,z$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}+y,\bar{z}$; $\frac{1}{2}+y,\bar{x},\bar{z}$; $\bar{y},\frac{1}{2}+x,\bar{z}$.	一般位置和特殊位置条件都同上
4	f	2	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},z$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\bar{z}$; $\frac{1}{4},\frac{3}{4},\bar{z}$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},z$.	
4	e	$\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$.	
4	d	$\bar{1}$	$0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $0,\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,0$.	
2	c	4	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\bar{z}$.	
2	b	$\bar{4}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$.	
2	a	$\bar{4}$	$\frac{1}{4},\frac{3}{4},0$; $\frac{3}{4},\frac{1}{4},0$.	

图 6-1b 国际表中空间群 $P4/n$ (C_{4h}^{3}) 的一页。

看出空间群的点群是什么．如果主要兴趣在于点群，那么采用熊夫利斯符号是比较方便的．不过，从空间群的国际符号找出空间群的点群也不困难．这只要将所有的螺旋轴都用它们等价的点式旋转轴代替，所有滑移面a(或b，或c)、n和d都用m代替，再略去点阵符号，那么最后得到的就是点群的国际符号了．为了着重指出这是很容易做到的，我们在下面列举了几个例子：

空间群	点群
$Cc(C_s^4)$	$m(C_s)$
$P2_1/c(C_{2h}^5)$	$\frac{2}{m}(C_{2h})$
$I2_12_12_1(D_2^9)$	$222(D_2)$
$Pna2_1(C_{2v}^9)$	$mm2(C_{2v})$
$I4_1/acd(D_{4h}^{20})$	$4/mmm(D_{4h})$
$Fd3c(O_h^8)$	$m3m(O_h)$

从空间群符号导出空间群点群所用的方法正好和我们的数学定义相同．即是说，如果在空间群中将所有平移都变为零，那么剩下来的对称操作的集合就是点群．在 6-6 节中我们将证明按照此种方法得到的对称操作的集合确实是一个群，并且具体地说，是32种结晶学点群之一．

6-3d　俯视图　对于图 6-1a 和图 6-1b，我们所要讨论的下一个内容是关于空间群的俯视图．前已指出，除了立方晶系以外，所有空间群的俯视图都已给出．读者还记得，在前一章讨论中，这些图示的惯用方法是取原点在左上角，a轴指向页底，b轴指向右，c 轴从页面指向外．可以看到，左边的图所表示的是将对称操作作用于用圆圈代表的一个一般点上的结果．如在 1-2 节中所述，圆圈在ab平面上侧的则标以正号，在下侧的则标以负号，带逗号

圆圈是不带逗号圆圈的对形点(镜象)．当一个圆圈直接处于另一个圆圈之上时，二者则分别用垂直线分开的两个半圆表示，如图6-1*a*所示．还需要指出一点，所有的俯视图都是用布拉菲惯用单胞作出的．

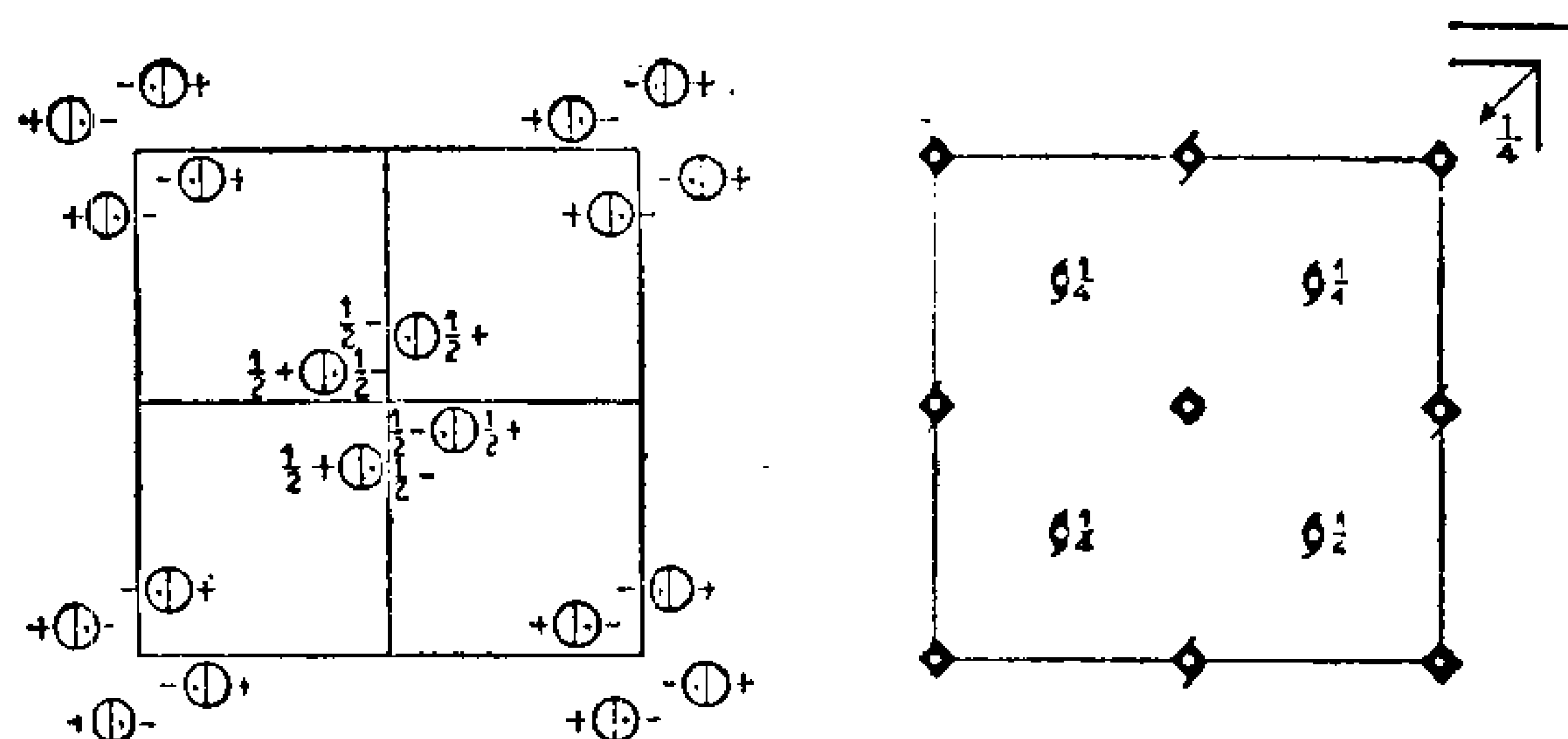
右边的俯视图所表示的是单胞中的对称元素．注意，这里右上角的符号所表示的是*m*平面或*n*平面(参看附录6)．如果将图6-1*a*和图6-1*b*中的俯视图比较一下，我们就会看到，彼此关系非常密切的两个空间群可能在单胞中有所处位置完全不同的对称操作．

6-3e 一般等效位置的数目 我们注意到，在图6-1*a*和图6-1b中的单胞轮廓线之内有八个圆圈．这个数目正好等于点群的阶(点群对称操作的数目)．于是，对于点群为$4/m$ (C_{4h})的空间群，我们有$R=1$、4、2、4^3、$\bar{1}$、$\bar{4}$、m、$\bar{4}^3$(E、C_4、C_2、C_4^3、i、S_4^3、σ_h、S_4)，而同每一个R对应的τ值则将与具体的空间群有关．然而，惯用的体心、面心和底心布拉菲点阵单胞，其中所包含的阵点数依次是它们初基单胞中阵点数的2、4、2倍，因此，在国际表的空间群图中，这些点阵的惯用单胞中所包含的一般等效位置数目也总是初基单胞中一般等效位置数目的2、4、2倍．对于在菱形R点阵中取出六方单胞的情况，则六方单胞中一般等效位置数目就是菱形单胞中一般等效位置数目的三倍．记住这一点是很重要的．

还必须指出，在任何与空间群有关的计算问题中，例如振动简正模或电子能级本征数的计算，通常的方法是选取恰当的初基单胞结合h个操作来进行的．不过，我们也可以选取复式初基单胞，即用布拉菲惯用单胞进行计算，只要特别注意有心化条件就可以了．

6-3f 复式初基单胞 图6-2所示的两页是取自国际表中

四方 $4/m$　　　　$I4/m$　　　　No. 87　　　　$I4/m$ C_{4h}^{5}



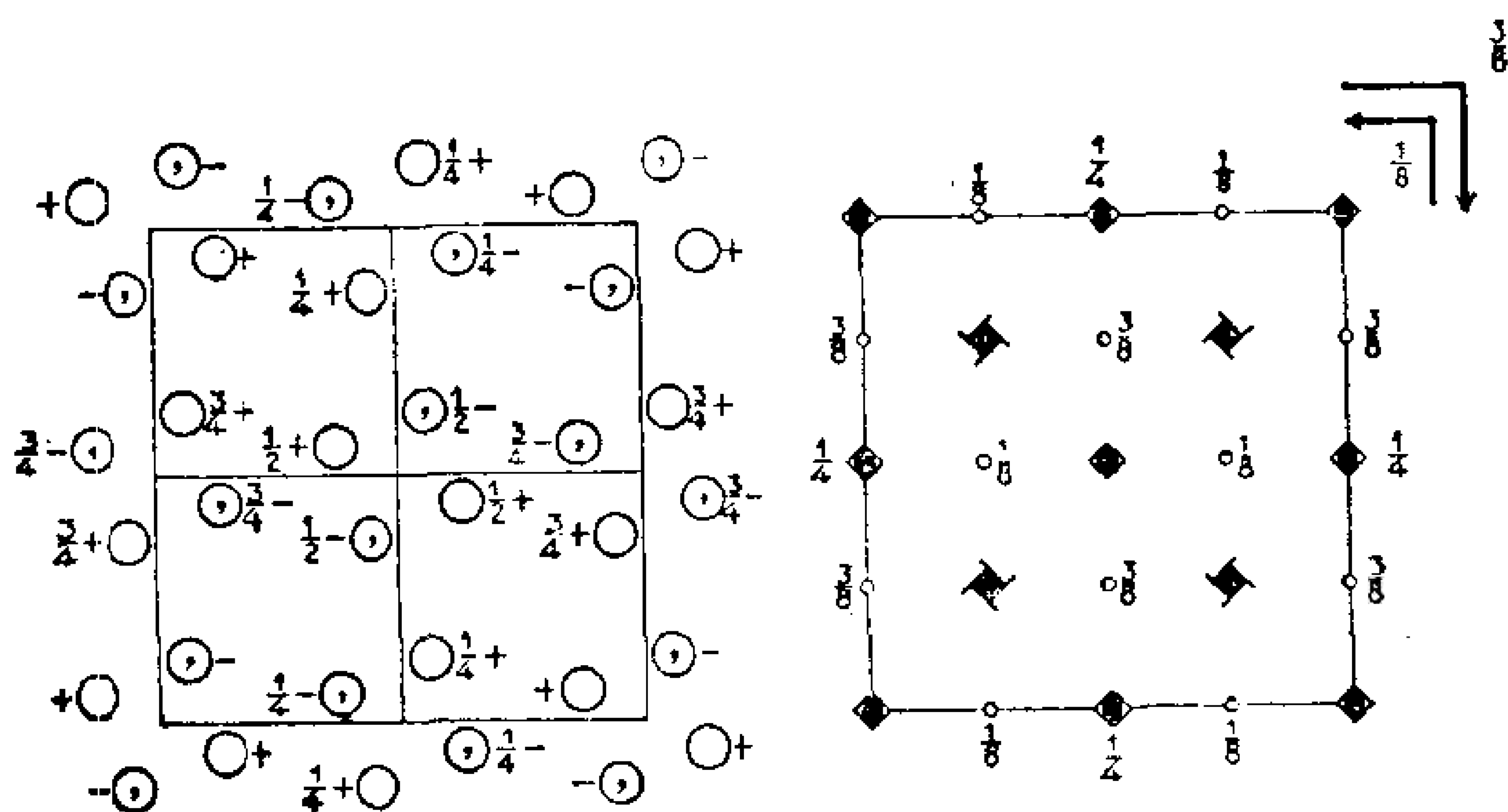
原点在中心($4/m$)

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标	反射条件
			$(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$	
				一般位置
16	i	1	$x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ x,y,\bar{z};\ \bar{x},\bar{y},\bar{z};$ $\bar{y},x,z;\ y,\bar{x},z;\ \bar{y},x,\bar{z};\ y,\bar{x},\bar{z}.$	hkl: $h+k+l=2n$ $hk0$: $(h+k=2n)$ $00l$: $(l=2n)$
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
8	h	m	$x,y,0;\ \bar{x},\bar{y},0;\ \bar{y},x,0;\ y,\bar{x},0.$	无附加条件
8	g	2	$0,\frac{1}{2},z;\ 0,\frac{1}{2},\bar{z};\ \frac{1}{2},0,z;\ \frac{1}{2},0,\bar{z}.$	hkl: $l=2n$; $(h+k=2n)$
8	f	$\bar{1}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}.$	hkl: $h,k,(l)=2n$
4	e	4	$0,0,z;\ 0,0,\bar{z}.$	无附加条件
4	d	$\bar{4}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{4}.$	hkl: $l=2n$; $(h+k=2n)$
4	c	$2/m$	$0,\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,0.$	（同上）
2	b	$4/m$	$0,0,\frac{1}{2}.$	无附加条件
2	a	$4/m$	$0,0,0.$	（同上）

图 6-2a　国际表中空间群 $I4/m$ (C_{4h}^{5})的一页。

的另两个空间群，即$I4/m(C_{4h}^{5})$和$I4_1/a(C_{4h}^{6})$，它们与图6-1所示的两种空间群很接近．我们立即看出这些空间群的点群也是$\frac{4}{m}$(C_{4h})，正好与图6-1相同．然而，国际符号中的“I”表示其布拉菲点阵是体心的．相应地，这些空间群俯视图的惯用布拉菲单胞

$I4_1/a$ C_{4h}^6 No. 88 $I4_1/a$ 四方 $4/m$



原点在 $\bar{4}$，距 $\bar{1}$ 为 $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$（与下面选的原点比较）

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标 $(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$	反射条件
				一般位置
16	f	1	$x,y,z;\ \bar{x},\bar{y},z;\ x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{4}-z;\ \bar{x},\frac{1}{2}-y,\frac{1}{4}-z;$ $\bar{y},x,\bar{z};\ y,\bar{x},\bar{z};\ \bar{y},\frac{1}{2}+x,\frac{1}{4}+z;\ y,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{4}+z.$	hkl: $h+k+l=2n$ $hk0$: $h,(k)=2n$ $00l$: $l=4n$
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
8	e	2	$0,0,z;\ 0,0,\bar{z};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}+z;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}-z.$	hkl: $2k+l=2n+1$ or $4n$
8	d	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{4},\frac{5}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{5}{8};\ \frac{1}{4},0,\frac{3}{8};\ \frac{3}{4},0,\frac{3}{8}.$	} hkl: $l,(h+k)=2n+1$ or $[h,k,(l)=2n$ 和 $h+k+l=4n]$
8	c	$\bar{1}$	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{1}{8};\ \frac{1}{4},0,\frac{7}{8};\ \frac{3}{4},0,\frac{7}{8}.$	
4	b	$\bar{4}$	$0,0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}.$ 4 a $\bar{4}$ $0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}.$	(a 和 b) hkl: $2k+l=2n+1$ or $4n$

原点在 $\bar{1}$ 距 $\bar{4}$ 为 $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$（同上面选的原点比较）

$(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标	反射条件
16	f	1	$x,y,z;\ \bar{x},\frac{1}{2}-y,z;\ \frac{3}{4}-y,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z;\ \frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+z;$ $\bar{x},\bar{y},\bar{z};\ x,\frac{1}{2}+y,\bar{z};\ \frac{1}{4}+y,\frac{3}{4}-x,\frac{3}{4}-z;\ \frac{3}{4}-y,\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}-z.$	一般位置和特殊位置，条件同上
8	e	2	$0,\frac{1}{4},z;\ 0,\frac{3}{4},\bar{z};\ 0,\frac{1}{4},\frac{1}{4}-z;\ 0,\frac{3}{4},\frac{3}{4}+z.$	
8	d	$\bar{1}$	$0,0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}.$	
8	c	$\bar{1}$	$0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}.$	
4	b	$\bar{4}$	$0,\frac{1}{4},\frac{5}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{3}{8}.$ 4 a $\bar{4}$ $0,\frac{1}{4},\frac{1}{8};\ 0,\frac{3}{4},\frac{7}{8}.$	

图6-2b 国际表中空间群 $I4_1/a$ (C_{4h}^6)的一页。

中就有$2h=16$个圆圈(一般等效位置)。

6-3g 非基本对称操作 根据图 6-2a 中的符号 $I4/m$，我们就可以断定这一空间群是点式空间群。(我们将扼要地讨论一下根据国际表所给出的资料来确定这一点的其它方法。)不过，图中还表示出在$c/4$高度上有一个n滑移面，此外还有2_1和4_2螺旋轴。读者可能会认为，由于出现了这样一些对称操作，所以应当是非点式空间群，但这种看法是错误的。为了弄清楚这个问题，关键之点在于，要完全描述空间群的对称操作，我们有 h 个$\{R|\tau\}$ 形式的基本对称操作就可以了；尽管我们没有特别提及，而平移操作$\{1|\mathbf{t}_n\}$ 无疑总是存在的。正是这 h 个操作同适当的布拉菲点阵的初基单胞一起，确定了与空间群有关的每一问题。不过，对于给定的单胞，这 h个对称操作常常也隐含着由乘积 $\{R|\tau\}\{1|\mathbf{t}_n\}$产生的其它对称操作。要看出这一点，其实并不需要举图 6-2a 中 $I\frac{4}{m}(C_{4h}^5)$为例，实际上，图 6-1a 示出的不太复杂的空间群 $P\frac{4}{m}$ (C_{4h}^1)也能说明同样结果。在这里，八个$\{R|0\}$ 形式的对称操作就可以完全描述这一空间群，此处R是点群$\frac{4}{m}(C_{4h})$ 的八个点操作。然而，这些操作还隐含着通过$\left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right)$和$\left(0,\ \frac{1}{2},\ 0\right)$两点的 2 次轴。就对称操作来说，结晶学家和固体领域其他科学家之间有不同的兴趣。通常结晶学家想要知道空间群的每一个对称操作，因为这有助于他们了解原子之间的关系。而其他固体学家则想要知道为完全描述空间群最少需要多少个和多少种对称操作。实际上，为了准确地识别空间群，所需要的资料正是此种点阵类型和一般等效位置表，而其它资料则是多余的，尽管那些也是很有用的。

6-3h 原点 在图6-1和图6-2中，我们在紧靠俯视图的下方可以看到一行文字说明，指出了各个等效位置坐标所用的原点。

在括号中还给出了这一原点的位置对称性，这是我们将要在下面讨论的．对于点式空间群，通常是将原点取在位置对称性等于空间群点群的点上．我们很容易看出，空间群 $P\frac{4}{m}$ 和 $I\frac{4}{m}$ 正是这样选取原点的。但是，对于非点式空间群，则常常是将原点取在具有最高对称性的点上．如果有一点是反演中心，那么就常常取这一点为原点。至于空间群 $P\frac{4}{n}$ 和 $I4_1/a$，我们从表上可以看到，给出的就是两套相对于不同原点的坐标．这里，我们应当认识到，原点的选取仅只是一个如何选才方便的问题，实际上，单胞中任何一点都可以选作原点。

6-3i 反射条件 在国际表每一页的右边，列出了 X 射线反射条件．这些条件对于结晶学家来说是很重要的，因为，为了从 X 射线衍射花样确定空间群，这些条件是很有用的．另外，在电子能带结构的点阵势计算中，也涉及到这些条件．不过，我们不准备进一步讨论这方面的问题．

6-3j 等效位置的位置数、乌科夫符号、点对称性和坐标 现在我们来讨论有关每一个空间群的资料的剩余部分．由于这四个方面的资料是紧密相关的，所以我们把它们合并在一小节里讨论．对于每一种可能位置，我们都用一个字母代表，其中，位置对称性最高的用“a”代表，由此开始按字母顺序排下去．直到位置对称性最低的 1 (C_1)（一般位置）为止．（注意，可能有好几种位置具有相等程度的位置对称性．）这种代表位置的字母就称为**乌科夫符号**，通常是在各页下部按相反次序列出．例如，在前面6-2 节石灰石的例子中，可以看出结晶学家在表示结构的位置资料时通常是如何使用乌科夫符号的．

同乌科夫符号在一起的是一个数字，它表示每一空间群中特

定位置的**对称相关位置数**。例如空间群 $P\frac{4}{m}(C_{4h}^{1})$，如图6-1a所示，其中标号为 a、b、c、d 的，可能位置只有一个，标号为 e、f、g、h的，可能位置有两个，标号为i、j、k的，可能位置有四个，标号为 l 的，可能位置有八个。

对于每一种类型的各个位置，空间群对称操作$\{R|\tau\}$将使它们的坐标相互变换。我们从表上可以看到，每一种类型的所有位置坐标都具体列出了。例如 $P\frac{4}{m}$，其中 $8l$ 位置有八个坐标，所描述的就是此种空间群单胞中八个一般等效位置。当然，这八个位置是通过空间群对称操作$\{R|\tau\}$彼此相关的，这一点读者自已可以去验证。在所有这些对称操作的作用下，标号为1a、1b、1c、1d的各个位置，每一个都转换为其自身。而对于2e位置，则有两个点相互发生转换，其它位置依此类推。

因此，每一位置的**位置对称性**就是从这一特定位置来看晶体的点对称性，换句话说，就是取这一特定位置为原点时晶体的点对称性。它所告诉我们的就是：在什么样的对称操作作用下，晶体将变换到某一等效位置而仍然保持这个原点不动。由此得到的这一组点对称操作，总是构成32种结晶学点群之一，这些点群都已用国际符号列在表示点对称性的纵行中。

现在再来考虑图6-1a所示的点式空间群$P4/m(C_{4h}^{1})$。这里，位置对称性为$\frac{4}{m}(C_{4h})$的有四个不同位置，它们是1a、1b、1c、1d。考察一下它们的坐标和图，可以看到这些位置都在4次轴上，高度为0或$\frac{c}{2}$，并且同时还在镜面上。高度为0或$\frac{c}{2}$的任何其它位置，至少有镜面对称性，这些就是2e、2f、4j、4k位置。同样，我们可以看到，2g和2h的位置对称性是$4(C_4)$，因为它们的等效位置是在各个4次轴上，但在镜面之上或之下。至于一般位

置，其位置对称性必然是$1(C_1)$，因为根据定义，它不会在任何对称元素上。原子所在之处，只要对称性不是$1(C_1)$，就称之为**特殊位置**。

我们不要忘记，所谓位置对称性就是保持这一特定位置不动的点群。因此，在非点式空间群中，为了确定位置对称性，需要略去含有非零τ的操作。例如，虽然在空间群$P\frac{4}{m}$中，(0，0，0)或(0，0，$\frac{1}{2}$)的位置对称性是$\frac{4}{m}(C_{4h})$，但在非点式空间群$P\frac{4}{n}$中，同样位置的位置对称性只是$\bar{4}(S_4)$。

对于有心的I、F、C(或A，或B)布拉菲点阵，由于所用的是复式初基单胞，因而其中各等效位置的位置数依次是这些点阵初基单胞中等效位置数的2、4、2倍。例如，在$I4/m$中，“等效点坐标”应该包括表中列出的各个坐标以及每一个再加上$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$的所有坐标。此种运算在表上是用一个简短方式表示为“$\left(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$”，对于体心点阵来说，它明确地反映了有心条件。同样，对于F心布拉菲点阵，则表为“$\left(0,0,0;0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$”，对于$C$心点阵，则表为“$\left(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$”。这种表示方法可以使表中所列坐标少一些。

要注意的一点是，对于属于某一个具体空间群的晶体，其中原子并没有必要处于所有的不同位置a、b……。例如，某个晶体可能属于空间群$P\frac{4}{m}(C_{4h}^1)$，但其中原子只处于$1a$和$8l$位置。不同的晶体可能有相同的空间群，但这一晶体中的原子可能处于所有$1a$、$1b$、……$8l$位置，而另一晶体中的原子可能正好都处于$8l$位置。另外一个要注意之点是，如果在某个确定位置上有一个原子，那么对称性就要求在所有对称相关位置上都有同种类型的原

子．比如说，如果在$P\frac{4}{m}$中4k位置上有一个氧原子，那么就一定有4个氧原子，而每一个氧原子所在的位置都具有镜面对称性．也许我们应该强调指出，如果说在空间群的所有对称操作的作用下，标号为8l的八个位置相互变换，那么，所有这八个位置一定由同种原子占据．不过，这样的情况也是可能的，即八个同种原子处于8l位置，八个另一种原子也处于8l位置．但由于两组原子在实体上不可能彼此重叠，所以它们的坐标(x，y，z)应该是不同的．事实上，可能有许多组原子处于同一类位置．不过，这只有当至少有一个坐标参量自由可调，即从对称性看来有某个参量不确定时，才可能在同一类位置上有不止一组原子．例如，在$P4/m(C_{4h}^1)$中，位置$a-f$从对称性看来是完全确定的，而位置$g-l$则有可调节的参量．

6-3k　如何鉴别点式空间群　在国际表右上角或左上角给出的标准简略符号中，已经包含有为确定此种空间群究竟是点式的还是非点式的必要信息．如果这个符号中没有标明的螺旋轴或滑移面，那么空间群就是点式的．如果有标明的某种螺旋轴或滑移面，那么空间群就是非点式的．不过，在应用这一判别规则时必须小心，因为国际符号是随着单胞轴的选取而变的(参看下一节)．实际上，为了鉴别空间群是否是点式的，还有另一种简单方法，即，**点式空间群在单胞中一定至少有一个位置具有与空间群点群相同的位置对称性**．考查一下图6-1和图6-2所示四种空间群中的一些位置，我们立即看出，对于空间群$P\frac{4}{m}(C_{4h}^1)$和$I\frac{4}{m}(C_{4h}^5)$，其中就有几个对称性为$\frac{4}{m}$的位置．然而，对于空间群$P\frac{4}{n}(C_{4h}^3)$和$I\frac{4_1}{a}(C_{4h}^6)$就没有对称性为$\frac{4}{m}$的位置．因此，后两种空间群一定是非点式空间群．

现在，我们来考虑初基单胞．在点式空间群中，位置对称性等于空间群点群的那些位置，其“等效位置数”一定等于一，例如$P\frac{4}{m}$中的 1a、1b、1c、1d．显然，这是因为在全部点群和空间群对称操作作用下，这些位置一定转换为它的本身．（不要忘记，我们总可以通过初基点阵平移$\{1|t_n\}$使这些点移动，而这种平移相关的所有点，我们也称之为等同点或等效点．）对于非点式空间群，所有位置的“等效位置数”都至少为二，因为在空间群的所有对称操作作用下，单胞中没有保持不变的位置，比如在$P\frac{4}{n}$中，我们看到具有最高对称性（$\bar{4}$）的位置也有两个等效位置．一般说来，对于给定的一组等效位置，**等效位置数乘以位置对称性点群的阶等于空间群点群的阶**．这一段陈述显然全部适用于任何一种布拉菲点阵，只要考虑的是初基单胞而不是惯用复式初基单胞．但是，如果对I、F或C（或A或B）布拉菲点阵应用以上陈述，则国际表中列出的“等效位置数”需要除以2、4或2．从图6-2所示的空间群$I\frac{4}{m}$和$I\frac{4_1}{a}$就可以看出这一点．

6-3I　不同定向　这一小节，在某种意义上说是一个出于慎重的注解．对于230种空间群中的每一种，国际表中所给出的都是“标准的简略符号”和“标准的完全符号”．不过，我们偶而也用到其它一些选取单胞轴的方法，于是，对于给定的空间群，国际符号就会变得完全不同．所幸，那种有较大任意性的熊夫利斯符号倒反而与这种细节无关．因此，如果用熊夫利斯符号来表述特定晶体的空间群，此种混乱就可以避免了．在国际表的表6.2.1中，列出了与单胞不同定向对应的空间群符号．

在单斜空间群中，不同定向的可能性已在前面章节中讨论过．

我们记得，“第一种定向”是取2次轴沿着c轴，“第二种定向”是取2次轴沿着b轴。例如，空间群C_{2h}^{5}的国际符号，按第一种定向为$P\frac{2_1}{b}$，按第二种定向为$P\frac{2_1}{c}$。结晶学家通常是用第二种定向，不过并不总是如此。

对于正交空间群，情况稍为复杂些，因为a、b、c三个轴常常可以交换。例如空间群$No.41$，C_{2v}^{17}，由于取轴的方法不同，可以写成$Aba2$、$B2cb$、$Cc2a$、$Ac2a$、$Bba2$、$C2cb$等好几种国际符号。对于不熟悉的人来说，这些符号看来是很不同的。不过，本书的读者应能立即认识到，不管是哪一种符号，我们所讨论的都是点群为$mm2$的底心布拉菲点阵。因此，上面列举的各种符号所表示的全都是在垂直于2次轴的两个方向上有轴向滑移的正交晶系。于是，根据这一信息，我们就能把此种空间群从大多数其它空间群中识别出来。

对于四方空间群，除了选用初基单胞的a、b、c轴之外，有时也选用新轴a+b、b−a、c，这样一来，P单胞就变成了较大的C心单胞。例如$No.92$，D_4^4，由于选取了新轴，国际符号就由$P4_12_12$变为$C4_122_1$。同样，四方体心的I空间群会由于选取新轴而变为F空间群，例如D_{2d}^{12}，其国际符号就由$I\bar{4}2d$变为$F\bar{4}d2$.这里，请读者注意符号顺序的变化。

空间群国际符号由于单胞的不同定向而有所变化，尽管可能常常使固体科学家觉得有些混乱，但这是合乎逻辑的。总之，我们会看到，为了使所讨论的空间群清清楚楚，把熊夫利斯符号和空间群序号同空间群国际符号并用，这是有其优点的。

6-3m 空间群的另一些例子 在这一节中，我们将再举几个空间群的例子，并简要地指出从国际表中可以获得哪些知识，而这些都只不过是为了强调一下我们在本章中已经学到过的一些要

点而已。当我们讨论每一个例子的时候，读者应该查阅一下国际表中与此对应的那一页。

首先看三斜空间群$No.1$，$P1(C_1^1)$，我们发现它只有一个对称操作 $\{1|0\}$，因而它只有一种位置 $1a$。所以，在具有这种空间群的晶体结构中，所有原子都处于这种类型的位置，但x，y，z不同。另一个三斜空间群是$No.2$，$P\bar{1}(C_i^1)$，它有两个对称操作$\{1|0\}$ 和 $\{\bar{1}|0\}$。由此，我们得到八个特殊位置，它们是$1a$—$1h$，全都具有反演中心，即位置对称性为$\bar{1}$(按熊夫利斯符号为S_2或C_i)。显然，由于这些具有最高对称性的特殊位置都具有点群的对称性，所以这两种空间群都是点式空间群。

对于单斜空间群，也像三斜空间群一样，只有很少的对称操作，因而只有很少的一般位置，所以，要写出空间群的所有对称操作并不困难。同时，我们也不难看出各种特殊位置和空间群对称操作之间的关系。现在，我们用第二种定向来进行讨论。我们先来考虑$No.4$，$P2_1(C_2^2)$。这是非点式空间群，其点群为$2(C_2)$。并且，因为点群只有两个对称操作 1 和$2[010]$，所以每一个位置一定都是一般位置，而两个一般位置通过2_1螺旋轴操作发生联系。从俯视图上，我们很容易确定出此种空间群的基本对称操作是

$$\{1|0\}\text{和}\{2[010]|\tau(0,\frac{1}{2},0)\}(\text{或}\{E|0\}\text{和}\{C_2[010]|\tau(0,\frac{1}{2},0)\}).$$

对于点式空间群$No.5$，$C2(C_2^3)$，它是底心的，有两个基本对称操作。然而，俯视图所给出的是复式初基布拉菲惯用单胞，其中含有两个按通常有心条件$\left(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$联系起来的阵点。这里请注意，2 次对称操作同有心条件相结合，就导出了2_1螺旋对称操作。在此种空间群中，特殊位置$2a$和 $2b$ 都具有$2(C_2)$的位置对称性，正是我们对点式空间群所预期的，这就是空间群的点

群。现在，我们再来考虑初基的非点式空间群$No. 14, P\frac{2_1}{c}(C_{2h}^5)$。这种空间群的点群是$\frac{2}{m}(C_{2h})$，有四个对称操作。从俯视图可以看出，如果任取一个**固定的**原点在所示单胞的中心上，我们就可以确定这种空间群的对称操作是

$$\left\{1 \mid 0\right\},\ \left\{2[010] \mid \tau\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$\left\{m[010] \mid \tau\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)\right\},\ \left\{\bar{1} \mid 0\right\},$$

而特殊位置全都在反演中心上。需要指出的一个重要问题是，这里写出的含有非点式平移的两个对称操作，并不是我们在前面定义过的真滑移面和螺旋轴，它们仅仅是由于我们对全部对称操作强行规定了一个不动的原点而产生的。这实际上是描述空间群对称性的另一种方式。为了给出真螺旋轴或滑移面，就必须按空间群俯视图所示的，把它们的原点取在不同的位置上。那种相对于固定原点规定对称操作的概念，我们将在6-5节中详细讨论。

对于正交晶系，我们来考虑两个空间群$No.16$，$P222(D_2^1)$和$No.17, P222_1(D_2^2)$。前者是点式空间群，它准确地指出了我们所预期的内容。其中，特殊位置或者在三个2次轴的交点上，此处的位置对称性为222 (D_2)，或者在三个2次轴中的一个轴上，此处的位置对称性为2 (C_2)。后者是非点式空间群，由于出现了螺旋轴，这就要求与另两个2次轴不相交。于是，其中$2a$—$2d$都具有位置对称性$2(C_2)$，而每一对位置又通过螺旋轴彼此相关。从俯视图上，我们很容易确定空间群$P222_1$的四个对称操作。如果取单胞的左上角为原点，我们可以写出对称操作为

$$\left\{1 \mid 0\right\},\ \left\{2[100] \mid 0\right\},\ \left\{2[010] \mid \tau\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)\right\},$$

$$\left\{2[001]\,|\,\tau\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)\right\}.$$

其中第三个对称操作不是螺旋轴而第四个是。

在下一节，当我们讨论到某些简单晶体结构时，还要给出另外一些例子。

6-4 某些简单的晶体结构

为了使前一节所讨论过的问题更具体化，现在我们来考虑某些最基本的晶体结构．在这里，我们故意选择一些立方晶系的例子，因为这能更好地说明原子占有特殊位置的结果．虽然在国际表中没有给出立方空间群图，但我们即将看到，这既不会使指出对称元素所在之处变得特别困难，也不会使不同空间群相互混淆不清．下面，我们就按照它们的空间群来讨论这些晶体结构．

6-4a $Fm3m(O_h^5)$ 图6-3a所示的是铜(Cu)的晶体结构，在面心立方点阵的每一个阵点上有一个铜原子，这是一种很基本的结构．考察一下所给的这个立体图可以看出，除了⟨111⟩方向有3次轴之外，还有垂直于⟨100⟩和⟨110⟩方向的镜面．因此，它的空间群是$Fm3m(O_h^5)$．在图6-3中还给出另一些按不同方式观察同一种晶体结构的图形．正如我们所看到的，即使对于这种非常简单的晶体结构，为了着重指出结构中各方面很不相同的内容，可以使用的图也是不同的．不过，在所有这些图中，读者也一定能找出空间群$Fm3m(O_h^5)$的对称元素．图6-4所示是铜和一些有同样空间群的其它晶体结构．图6-5所给出的是国际表中这种空间群所在的一页．对于此处讨论的极其简单的铜晶体结构，Cu原子只排在4a位置．这些位置的坐标已在图6-5中给出．正由于这些原子恰好都排在阵点上，所以它们的坐标非常简单．我们在第三章中曾指出，每个初基单胞一定有一个阵点，所以此种结构的

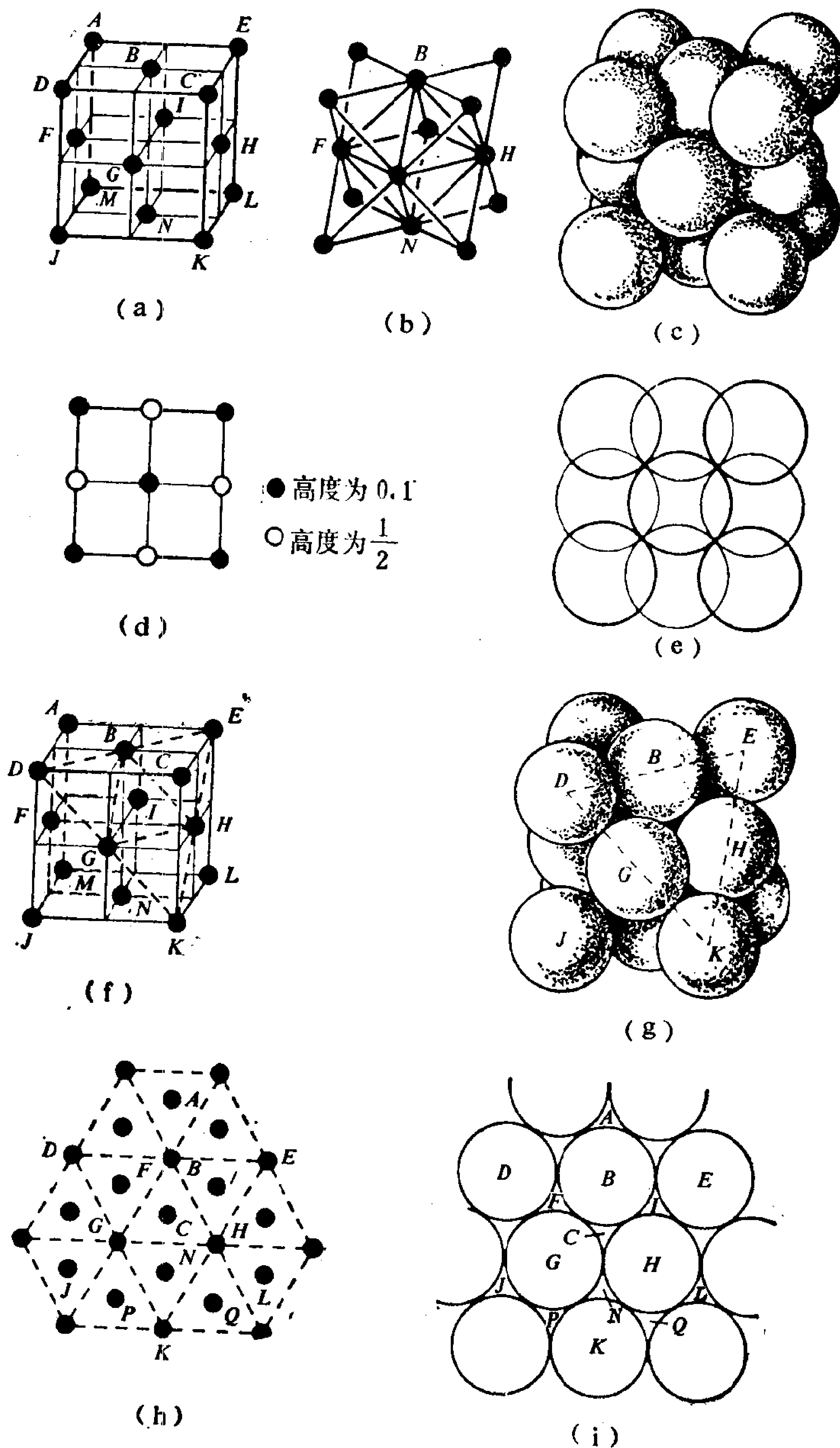


图6-3　按不同方式给出的铜晶体结构。

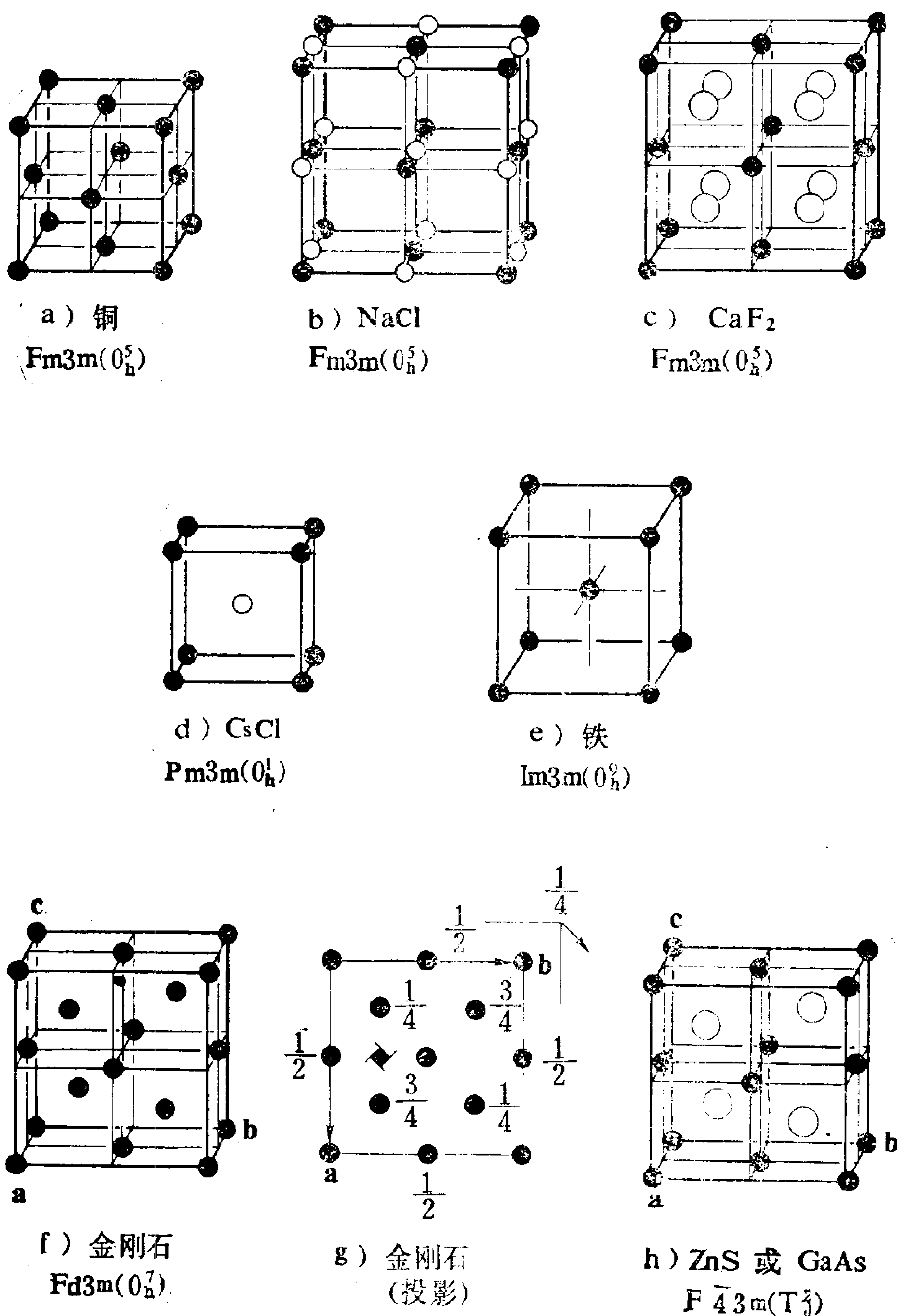


图6-4　各种立方晶体结构．

初基单胞中一定也有一个原子，但在面心单胞中则有四个阵点，所以每个面心单胞应当有四个原子，如图6-3所示．

我们应当着重说一下关于**空间群中的占有位置问题**．对于此

处讨论的铜晶体结构，铜原子只占有一种位置4a．但是，我们也可能会遇到另一种晶体结构，原子只占有192l位置．这两种晶体结构虽然有相同的空间群 $Fm3m(O_h^5)$，但它们看起来完全不同．但总的来说，它们的点阵都是面心立方点阵，并且相对于每一个阵点，点群$m3m(O_h)$的48个点对称操作全都是空间群的对称操作．对于原子占有192l情况，这些原子一定是在每个阵点周围占有48个位置，其坐标已在图 6-5 的表中给出．由于每个惯用单胞共计有四个阵点，所以其中一定有$4\times48=192$个原子．当然，每个阵点周围的48个原子，在点群$m3m(O_h)$的所有对称操作作用下，它们的坐标将会相互变换．与此类似，在图 6-5中所给出的此种空间群的每一个位置，都可能被不同或相同类型原子所占有，或者，也可能不被任何原子占有．例如，许多复杂的化合物都可能结晶成具有这种空间群的晶体结构，在这种情况下，各种原子很可能占有一系列不同类型位置．

图6-4b所示是氯化钠(NaCl)晶体结构，有时也称为岩盐结构．它的空间群也是$Fm3m(O_h^5)$．对于此种晶体结构，Na原子占有4a位置，Cl原子占有4b位置．不过，如我们在图中所看到的，这两种位置的位置对称性都是完全点对称性$m3m(O_h)$，因此，我们也可以说Cl原子占有4a位置而Na原子占有4b位置．为了描述此种晶体结构，我们还可以说它的空间群是$Fm3m(O_h^5)$，而基元(或点阵复容)是由在(0，0，0)的Na和在$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$的Cl组成．也还可以用另一种叙述方法来描述此种晶体结构，即，Na原子在阵点上，而它的周围有六个处于正八面体顶角的Cl原子．这一种叙述方法同八面体本身具有$m3m(O_h)$对称性这一事实是一致的．

图6-4c所示是氟化钙(CaF_2)的晶体结构，有时也称为萤石结

$Fm3m$ No. 225 $F\,4/m\,\bar{3}\,2/m$ $m\,3\,m$ 立方

O_h^5

原点在中心 ($m3m$)

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标 $(0,0,0;\ 0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},0,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},0)+$	反射条件
				一般位置
192	l	1	$x,y,z;\ z,x,y;\ y,z,x;\ x,z,y;\ y,x,z;\ z,y,x;$ $x,\bar{y},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{y};\ y,\bar{z},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{y};\ y,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{y};\ \bar{y},z,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{y};\ \bar{y},x,\bar{z};\ \bar{z},y,\bar{x};$ $\bar{x},\bar{y},z;\ \bar{z},\bar{x},y;\ \bar{y},\bar{z},x;\ \bar{x},\bar{z},y;\ \bar{y},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{y},x;$ $\bar{x},\bar{y},\bar{z};\ \bar{z},\bar{x},\bar{y};\ \bar{y},\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},\bar{z},\bar{y};\ \bar{y},\bar{x},\bar{z};\ \bar{z},\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,z;\ \bar{z},x,y;\ \bar{y},z,x;\ \bar{x},z,y;\ \bar{y},x,z;\ \bar{z},y,x;$ $x,\bar{y},z;\ z,\bar{x},y;\ y,\bar{z},x;\ x,\bar{z},y;\ y,\bar{x},z;\ z,\bar{y},x;$ $x,y,\bar{z};\ z,x,\bar{y};\ y,z,\bar{x};\ x,z,\bar{y};\ y,x,\bar{z};\ z,y,\bar{x}.$	hkl: $h+k,k+l,(l+h)=2n$ hhl: $(l+h=2n)$; ↻ $0kl$: $(k,l=2n)$; ↻
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
96	k	m	$x,x,z;\ z,x,x;\ x,z,x;\ \bar{x},\bar{x},\bar{z};\ \bar{z},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},\bar{z},\bar{x};$ $x,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},x,z;\ \bar{z},x,x;\ \bar{x},z,x;$ $\bar{x},x,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{x};\ x,\bar{x},z;\ z,\bar{x},x;\ x,\bar{z},x;$ $\bar{x},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{x},x;\ \bar{x},\bar{z},x;\ x,x,\bar{z};\ z,x,\bar{x};\ x,z,\bar{x}.$	无附加条件
96	j	m	$0,y,z;\ z,0,y;\ y,z,0;\ 0,z,y;\ y,0,z;\ z,y,0;$ $0,\bar{y},\bar{z};\ \bar{z},0,\bar{y};\ \bar{y},\bar{z},0;\ 0,\bar{z},\bar{y};\ \bar{y},0,\bar{z};\ \bar{z},\bar{y},0;$ $0,y,\bar{z};\ \bar{z},0,y;\ y,\bar{z},0;\ 0,\bar{z},y;\ y,0,\bar{z};\ \bar{z},y,0;$ $0,\bar{y},z;\ z,0,\bar{y};\ \bar{y},z,0;\ 0,z,\bar{y};\ \bar{y},0,z;\ z,\bar{y},0.$	无附加条件
48	i	mm	$\tfrac{1}{2},x,x;\ x,\tfrac{1}{2},x;\ x,x,\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},x,\bar{x};\ \bar{x},\tfrac{1}{2},x;\ x,\bar{x},\tfrac{1}{2};$ $\tfrac{1}{2},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},\tfrac{1}{2},\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2},\bar{x},x;\ x,\tfrac{1}{2},\bar{x};\ \bar{x},x,\tfrac{1}{2}.$	无附加条件
48	h	mm	$0,x,x;\ x,0,x;\ x,x,0;\ 0,x,\bar{x};\ \bar{x},0,x;\ x,\bar{x},0;$ $0,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},0,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},0;\ 0,\bar{x},x;\ x,0,\bar{x};\ \bar{x},x,0.$	无附加条件
48	g	mm	$x,\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},x,\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},x;\ x,\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{3}{4},x,\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},x;$ $\bar{x},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\bar{x},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\bar{x};\ \bar{x},\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{3}{4},\bar{x},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\bar{x}.$	hkl: $h,(k,l)=2n$
32	f	$3m$	$x,x,x;\ x,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},x;$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,x;\ x,\bar{x},x;\ x,x,\bar{x}.$	无附加条件
24	e	$4mm$	$x,0,0;\ 0,x,0;\ 0,0,x;\ \bar{x},0,0;\ 0,\bar{x},0;\ 0,0,\bar{x}.$	无附加条件
24	d	mmm	$0,\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},0,\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},0;\ 0,\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4};\ \tfrac{3}{4},0,\tfrac{1}{4};\ \tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},0.$	hkl: $h,(k,l)=2n$
8	c	$\bar{4}3m$	$\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4};\ \tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}.$	hkl: $h,(k,l)=2n$
4	b	$m3m$	$\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}.$	无附加条件
4	a	$m3m$	$0,0,0.$	无附加条件

图6-5 国际表中$Fm3m$的一页

构。它的空间群也是$Fm3m(O_h^5)$，但此时Ca原子占有4a位置而F原子占有8c位置。(显然，从化学式看，F原子的位置数一定是Ca原子位置数的二倍。)我们也可以说这种结构的空间群是$Fm3m$ (O_h^5)，而其中Ca在(0，0，0)，F在$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$。但要注意，此种情况下的基元是由位于(0，0，0)的Ca原子和位于±$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的F原子组成的。我们也还可以用以下叙述方法来描述此种结构，即Ca原子在阵点上，而它的周围有八个处于立方体顶角的F原子。于是，就每个阵点而言，点对称性正是$m3m(O_h)$(立方对称)。

对于具有此种空间群的晶体结构，我们也能找到一些比较复杂的例子，例如Na_3FeF_6就是一例。在这种晶体中，Fe在4a位置，Na(1)在4b位置，Na(2)在8c位置，F① 在$x\approx 0.23$的24e位置。根据这些资料，读者应能自己画出此种晶体结构的图示。不过要注意，在这种晶体的单胞中同种原子可以处于不同的位置。

6-4b Pm3m(O_h^1) 图6-4d所示是氯化铯(CsCl)晶体结构。它的空间群是$Pm3m(O_h^1)$，是简单立方的点式空间群。国际表中有关的这一页如图6-6所示。其中Cs原子在1a位置，Cl原子在1b位置。显然，根据位置对称性的相等性，这两种位置也可以交换。描述此种晶体结构的另一种方法是说它的空间群为$Pm3m$ (O_h^1)，基元为在(0，0，0)的Cs和在$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$的Cl。另外，我们也可以说此种结构是在简单立方点阵的每一阵点上有一个Cs原子，它的周围有处于立方体顶角的八个Cl原子。围绕每一个阵点，我们看到有一个点对称性为$m3m(O_h)$的实体，并由此立即导出空间群$Pm3m(O_h^1)$。这里顺便指出一个很常见的错误，

---

① 原文误为Fe，已改正。——译者注

Pm3m No. 221 $P\,4/m\,\bar{3}\,2/m$ $m3m$ 立方

O_h^1

原点在中心 ($m3m$)

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标					
48	n	1	$x,y,z;$	$z,x,y;$	$y,z,x;$	$x,z,y;$	$y,x,z;$	$z,y,x;$
			$x,\bar{y},\bar{z};$	$z,\bar{x},\bar{y};$	$y,\bar{z},\bar{x};$	$x,\bar{z},\bar{y};$	$y,\bar{x},\bar{z};$	$z,\bar{y},\bar{x};$
			$\bar{x},y,\bar{z};$	$\bar{z},x,\bar{y};$	$\bar{y},z,\bar{x};$	$\bar{x},z,\bar{y};$	$\bar{y},x,\bar{z};$	$\bar{z},y,\bar{x};$
			$\bar{x},\bar{y},z;$	$\bar{z},\bar{x},y;$	$\bar{y},\bar{z},x;$	$\bar{x},\bar{z},y;$	$\bar{y},\bar{x},z;$	$\bar{z},\bar{y},x;$
			$\bar{x},\bar{y},\bar{z};$	$\bar{z},\bar{x},\bar{y};$	$\bar{y},\bar{z},\bar{x};$	$\bar{x},\bar{z},\bar{y};$	$\bar{y},\bar{x},\bar{z};$	$\bar{z},\bar{y},\bar{x};$
			$\bar{x},y,z;$	$\bar{z},x,y;$	$\bar{y},z,x;$	$\bar{x},z,y;$	$\bar{y},x,z;$	$\bar{z},y,x;$
			$x,\bar{y},z;$	$z,\bar{x},y;$	$y,\bar{z},x;$	$x,\bar{z},y;$	$y,\bar{x},z;$	$z,\bar{y},x;$
			$x,y,\bar{z};$	$z,x,\bar{y};$	$y,z,\bar{x};$	$x,z,\bar{y};$	$y,x,\bar{z};$	$z,y,\bar{x}.$
24	m	m	$x,x,z;$	$z,x,x;$	$x,z,x;$	$\bar{x},\bar{x},\bar{z};$	$\bar{z},\bar{x},\bar{x};$	$\bar{x},\bar{z},\bar{x};$
			$x,\bar{x},\bar{z};$	$z,\bar{x},\bar{x};$	$x,\bar{z},\bar{x};$	$\bar{x},x,z;$	$\bar{z},x,x;$	$\bar{x},z,x;$
			$\bar{x},x,\bar{z};$	$\bar{z},x,\bar{x};$	$\bar{x},z,\bar{x};$	$x,\bar{x},z;$	$z,\bar{x},x;$	$x,\bar{z},x;$
			$\bar{x},\bar{x},z;$	$\bar{z},\bar{x},x;$	$\bar{x},\bar{z},x;$	$x,x,\bar{z};$	$z,x,\bar{x};$	$x,z,\bar{x}.$
24	l	m	$\frac{1}{2},y,z;$	$z,\frac{1}{2},y;$	$y,z,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},z,y;$	$y,\frac{1}{2},z;$	$z,y,\frac{1}{2};$
			$\frac{1}{2},\bar{y},\bar{z};$	$\bar{z},\frac{1}{2},\bar{y};$	$\bar{y},\bar{z},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\bar{z},\bar{y};$	$\bar{y},\frac{1}{2},\bar{z};$	$\bar{z},\bar{y},\frac{1}{2};$
			$\frac{1}{2},y,\bar{z};$	$\bar{z},\frac{1}{2},y;$	$y,\bar{z},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\bar{z},y;$	$y,\frac{1}{2},\bar{z};$	$\bar{z},y,\frac{1}{2};$
			$\frac{1}{2},\bar{y},z;$	$z,\frac{1}{2},\bar{y};$	$\bar{y},z,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},z,\bar{y};$	$\bar{y},\frac{1}{2},z;$	$z,\bar{y},\frac{1}{2}.$
24	k	m	$0,y,z;$	$z,0,y;$	$y,z,0;$	$0,z,y;$	$y,0,z;$	$z,y,0;$
			$0,\bar{y},\bar{z};$	$\bar{z},0,\bar{y};$	$\bar{y},\bar{z},0;$	$0,\bar{z},\bar{y};$	$\bar{y},0,\bar{z};$	$\bar{z},\bar{y},0;$
			$0,y,\bar{z};$	$\bar{z},0,y;$	$y,\bar{z},0;$	$0,\bar{z},y;$	$y,0,\bar{z};$	$\bar{z},y,0;$
			$0,\bar{y},z;$	$z,0,\bar{y};$	$\bar{y},z,0;$	$0,z,\bar{y};$	$\bar{y},0,z;$	$z,\bar{y},0.$
12	j	mm	$\frac{1}{2},x,x;$	$x,\frac{1}{2},x;$	$x,x,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},x,\bar{x};$	$\bar{x},\frac{1}{2},x;$	$x,\bar{x},\frac{1}{2};$
			$\frac{1}{2},\bar{x},\bar{x};$	$\bar{x},\frac{1}{2},\bar{x};$	$\bar{x},\bar{x},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\bar{x},x;$	$x,\frac{1}{2},\bar{x};$	$\bar{x},x,\frac{1}{2}.$
12	i	mm	$0,x,x;$	$x,0,x;$	$x,x,0;$	$0,x,\bar{x};$	$\bar{x},0,x;$	$x,\bar{x},0;$
			$0,\bar{x},\bar{x};$	$\bar{x},0,\bar{x};$	$\bar{x},\bar{x},0;$	$0,\bar{x},x;$	$x,0,\bar{x};$	$\bar{x},x,0.$
12	h	mm	$x,\frac{1}{2},0;$	$0,x,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},0,x;$	$x,0,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},x,0;$	$0,\frac{1}{2},x;$
			$\bar{x},\frac{1}{2},0;$	$0,\bar{x},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},0,\bar{x};$	$\bar{x},0,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\bar{x},0;$	$0,\frac{1}{2},\bar{x}.$
8	g	$3m$	$x,x,x;$	$x,\bar{x},\bar{x};$	$\bar{x},x,\bar{x};$	$\bar{x},\bar{x},x;$		
			$\bar{x},\bar{x},\bar{x};$	$\bar{x},x,x;$	$x,\bar{x},x;$	$x,x,\bar{x}.$		
6	f	$4mm$	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},x,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},x;$	$\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}.$
6	e	$4mm$	$x,0,0;$	$0,x,0;$	$0,0,x;$	$\bar{x},0,0;$	$0,\bar{x},0;$	$0,0,\bar{x}.$
3	d	$4/mmm$	$\frac{1}{2},0,0;$	$0,\frac{1}{2},0;$	$0,0,\frac{1}{2}.$			
3	c	$4/mmm$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0.$			
1	b	$m3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$					
1	a	$m3m$	$0,0,0.$					

反射条件

一般位置

hkl:
hhl:
$0kl$:
} 无附加条件

特殊位置

无附加条件

图6-6 国际表中$Pm3m$的一页。

就是常常有人将这种结构看成是体心结构。我们记得，体心结构的含意是，如果在(0，0，0)位置有某种原子，那么在$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$位置也有**同种**原子。但是，在CsCl中，这两种位置上却有**不同种**原子，所以它的单胞不是体心的而是初基的。

在下一章中，我们还要讨论钙钛矿的晶体结构。一系列化学式为ABO_3的化合物都具有此种晶体结构，按其理想形式而言，它们都属于空间群$Pm3m(O_h^1)$。其中，A原子在1a位置，B原子在1b位置，O原子在3c位置。于是，借助于图示，我们可以看到，每个B原子周围有六个处于八面体顶角的O原子，每个A原子周围有十二个处于立方体各个棱边中点的O原子。化合物WO_3也具有钙钛矿结构和空间群$Pm3m(O_h^1)$，其中W原子在1b位置，O原子在3c位置。

6-4c　Im3m(O_h^9)　图6-4e所示是铁(Fe)的结构。如我们所看到的，Fe原子是在体心立方点阵的阵点上。因为在立方晶系阵点上的对称性是$m3m(O_h)$，所以空间群一定是$Im3m(O_h^9)$。即使不去查阅国际表，我们也能知道Fe原子是在位置对称性为$m3m(O_h)$的2a位置上。

6-4d　Fd3m(O_h^7)　图6-4f所示是金刚石结构，它也是硅(Si)和锗(Ge)的结构。图6-4g所示是金刚石结构中某些空间群元素的投影。这种结构的空间群是$Fd3m(O_h^7)$，它的含意是：点阵是全面心点阵，空间群是非点式的，点群是$m3m(O_h)$。图6-7所示是国际表中关于此种空间群的一页。在此种金刚石结构中，各个原子都是在点对称性为$\bar{4}3m(Td)$的8a位置。读者可能会注意到，这些位置的对称性低于空间群点群，其实并不奇怪，因为它是非点式空间群，所以必然如此。从空间群的完全符号，我们看到有一个平行于z轴、通过$x=\frac{1}{2}$、$y=\frac{1}{4}$点的对称元素4_1，如图

$Fd3m$ No. 227 $F\,4_1/d\,\bar{3}\,2/m$ $m\,3\,m$ 立方

O_h^7

原点在$\bar{4}\,3\mathrm{m}$，距中心（$\bar{3}\mathrm{m}$）为$\frac{\bar{1}}{8}$，$\frac{\bar{1}}{8}$，$\frac{\bar{1}}{8}$（与下面另一种选取的原点比较）

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标 $(0,0,0;\ 0,\frac12,\frac12;\ \frac12,0,\frac12;\ \frac12,\frac12,0)+$	反射条件
				一般位置
192	i	1	$x,y,z;\ z,x,y;\ y,z,x;\ x,z,y;\ y,x,z;\ z,y,x;$ $x,\bar{y},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{y};\ y,\bar{z},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{y};\ y,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{y};\ \bar{y},z,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{y};\ \bar{y},x,\bar{z};\ \bar{z},y,\bar{x};$ $\bar{x},\bar{y},z;\ \bar{z},\bar{x},y;\ \bar{y},\bar{z},x;\ \bar{x},\bar{z},y;\ \bar{y},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{y},x;$ $\frac14-x,\frac14-y,\frac14-z;\ \frac14-z,\frac14-x,\frac14-y;\ \frac14-y,\frac14-z,\frac14-x,$ $\frac14-x,\frac14+y,\frac14+z;\ \frac14-z,\frac14+x,\frac14+y;\ \frac14-y,\frac14+z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14-y,\frac14+z;\ \frac14+z,\frac14-x,\frac14+y;\ \frac14+y,\frac14-z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14+y,\frac14-z;\ \frac14+z,\frac14+x,\frac14-y;\ \frac14+y,\frac14+z,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14-z,\frac14-y;\ \frac14-y,\frac14-x,\frac14-z;\ \frac14-z,\frac14-y,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14+z,\frac14+y;\ \frac14-y,\frac14+x,\frac14+z;\ \frac14-z,\frac14+y,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14-z,\frac14+y;\ \frac14+y,\frac14-x,\frac14+z;\ \frac14+z,\frac14-y,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14+z,\frac14-y;\ \frac14+y,\frac14+x,\frac14-z;\ \frac14+z,\frac14+y,\frac14-x.$	hkl: $h+k,k+l,(l+h)=2n$ hhl: $(l+h=2n)$; ↻ $0kl$: $(k,l=2n)$; $k+l=4n$ ↻
				特殊位置：条件同上，再加上以下条件
96	h	2	$\frac18,x,\frac14-x;\ \frac18,\frac14-x,x;\ \frac38,x,\frac14+x;\ \frac38,\frac14+x,x;$ $\frac14-x,\frac18,x;\ x,\frac18,\frac14-x;\ \frac14+x,\frac38,x;\ x,\frac38,\frac14+x;$ $x,\frac14-x,\frac18;\ \frac14-x,x,\frac18;\ x,\frac14+x,\frac38;\ \frac14+x,x,\frac38;$ $\frac18,\bar{x},\frac34+x;\ \frac18,\frac34+x,\bar{x};\ \frac38,\bar{x},\frac34-x;\ \frac38,\frac34-x,\bar{x};$ $\frac34+x,\frac18,\bar{x};\ \bar{x},\frac18,\frac34+x;\ \frac34-x,\frac38,\bar{x};\ \bar{x},\frac38,\frac34-x;$ $\bar{x},\frac34+x,\frac18;\ \frac34+x,\bar{x},\frac18;\ \bar{x},\frac34-x,\frac38;\ \frac34-x,\bar{x},\frac38.$	无附加条件
96	g	m	$x,x,z;\ z,x,x;\ x,z,x;\ \bar{x},x,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{x};$ $x,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{x},x;\ \bar{x},\bar{z},x;$ $\frac14-x,\frac14-x,\frac14-z;\ \frac14-z,\frac14-x,\frac14-x;\ \frac14-x,\frac14-z,\frac14-x;$ $\frac14-x,\frac14+x,\frac14+z;\ \frac14-z,\frac14+x,\frac14+x;\ \frac14-x,\frac14+z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14-x,\frac14+z;\ \frac14+z,\frac14-x,\frac14+x;\ \frac14+x,\frac14-z,\frac14+x;$ $\frac14+x,\frac14+x,\frac14-z;\ \frac14+z,\frac14+x,\frac14-x;\ \frac14+x,\frac14+z,\frac14-x.$	
48	f	mm	$x,0,0;\ \bar{x},0,0;\ \frac14+x,\frac14,\frac14;\ \frac14-x,\frac14,\frac14;$ $0,x,0;\ 0,\bar{x},0;\ \frac14,\frac14+x,\frac14;\ \frac14,\frac14-x,\frac14;$ $0,0,x;\ 0,0,\bar{x};\ \frac14,\frac14,\frac14+x;\ \frac14,\frac14,\frac14-x.$	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
32	e	$3m$	$x,x,x;\ \frac14-x,\frac14-x,\frac14-x;$ $x,\bar{x},\bar{x};\ \frac14-x,\frac14+x,\frac14+x;$ $\bar{x},x,\bar{x};\ \frac14+x,\frac14-x,\frac14+x;$ $\bar{x},\bar{x},x;\ \frac14+x,\frac14+x,\frac14-x.$	无附加条件
16	d	$\bar{3}m$	$\frac58,\frac58,\frac58;\ \frac58,\frac78,\frac78;\ \frac78,\frac58,\frac78;\ \frac78,\frac78,\frac58.$	hkl: $h=2n+1$, $k=2n+1$, $l=2n+1$ or $4n+2$, $4n+2$, $4n+2$ or $4n$, $4n$, $4n$
16	c	$\bar{3}m$	$\frac18,\frac18,\frac18;\ \frac18,\frac38,\frac38;\ \frac38,\frac18,\frac38;\ \frac38,\frac38,\frac18.$	
8	b	$\bar{4}3m$	$\frac12,\frac12,\frac12;\ \frac34,\frac34,\frac34.$	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
8	a	$\bar{4}3m$	$0,0,0;\ \frac14,\frac14,\frac14.$	

图6-7 国际表中$Fd3m$的一页。

6-4g所示，这种对称操作使位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的原子变换成面心$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$的原子。我们同样看到，在$z=\frac{1}{4}$的高度上有垂直于$4_1$轴的金刚石滑移面。位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的原子正好就在这个滑移面上，于是，在这个滑移面的操作下，它先反映为它本身然后再平移$\tau\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right)$变为位于$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$的原子。①原子并没有在反演中心上，即是说，点群$\bar{4}3m(T_d)$②并没有反演中心这样的对称操作。然而，此种空间群中是有反演中心$\bar{1}(i)$的。通常，这可以从图形中看出，不过，如果我们注意一下16c也能看出这一事实，因为16c的位置对称性为$\bar{3}m(D_{3d})$，其中就有对称中心。于是，我们从表中可以看到，在$\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$和$\left(\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right)$位置有对称中心。显然，对于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$位置的原子而言，位于$\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$的反演中心使它变到(0, 0, 0)，而位于$\left(\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right)$的反演中心则使它变到$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$。描述此种晶体结构的另一种方法是说它的空间群为$Fd3m$，基元由(0, 0, 0)和$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$处的原子组成。还需要指出，有时人们可能需要将原点取在反演中心上，而不是取在位置对称性为$\bar{4}3m(T_d)$的位置上。国际表中的下一页就是这样选取原点的，不过我们在本书中没有

① 此处关于金刚石滑移面的陈述原文如此，但与常用的陈述方法不同。通常的陈述方法是：在$z=\frac{1}{8}$的高度上有垂直于4_1轴的金刚石滑移面。位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的原子在这个滑移面的上方，于是，在这个滑移面的操作下，它先反映到$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$位置，再平移$\tau\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0\right)$变为位于$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$的原子。——译者注。

② 原文误为43m(T_d)，已改正。——译者注。

再引用这一页资料．按照这种选取原点的方法，位置对称性为$\bar{4}3m$的8a位置，坐标就变为$\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$和$\left(\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}\right)$，而位置对称性为$\bar{3}m$的16$c$位置，坐标则变为(0，0，0)，其余依此类推。

尖晶石矿也具有此种空间群。(实际上，有些近期的工作表明，由于其中钙的位移，它真正的空间群可能是$F\bar{4}3m$。不过，如果确实此种位移很小，那么作为一级近似，将它的空间群视为$Fd3m$还是足够准确的。)尖晶石的化学式是$MgAl_2O_4$，其中Mg原子在8a位置，Al原子在16c位置，O原子在32e位置。由此可见，每个面心单胞有八个化学式单位，或每个初基单胞有两个化学式单位。对于大多数具有尖晶石结构的材料，其中32e位置的参量近似地等于3/8。

6-4e　$F\bar{4}3m(T_d^2)$　图6-4h所示是闪锌矿(ZnS)结构或砷化镓(GaAs)结构。我们可以看出，闪锌矿结构、金刚石结构和萤石结构之间有着密切关系。图6-8所示是国际表中关于这种空间群的一页。在这种结构中Zn或Ga原子是在4a位置，S或As原子是在4c位置(或者反过来说也行)。此种结构和金刚石结构之间的关系特别引人注意。在$Fd3m$中，金刚石滑移面和螺旋轴将使单胞内部的所有原子，比如位于$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$的原子，都变为面心位置的原子。而对于$F\bar{4}3m$，此种操作却不可能是对称操作，因为占有这两种位置的并不是同一种类型的原子。事实上，我们从符号上就可以看出$F\bar{4}3m$是点式空间群。这种空间群的点群是$\bar{4}3m$ (T_d)，与空间群$Fd3m$的点群相比，它的对称操作数目是后者的二分之一。其实，我们可以证明空间群$F\bar{4}3m(T_d^2)$是$Fd3m(O_h^7)$的子群。从图6-8我们还看到，对于空间群$F\bar{4}3m(T_d^2)$，原来有的反

立方 $\bar{4}3m$　　　　　　$F\bar{4}3m$　　　　　No. 216　　　**$F\bar{4}3m$**　**T_d^2**

原点在 $\bar{4}3m$

位置数	乌科夫符号	点对称性	等效位置坐标	反射条件
			$(0,0,0;\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0)+$	•
				一般位置
96	i	1	$x,y,z;\ z,x,y;\ y,z,x;\ x,z,y;\ y,x,z;\ z,y,x;$ $x,\bar{y},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{y};\ y,\bar{z},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{y};\ y,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{y},\bar{x};$ $\bar{x},y,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{y};\ \bar{y},z,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{y};\ \bar{y},x,\bar{z};\ \bar{z},y,\bar{x};$ $\bar{x},\bar{y},z;\ \bar{z},\bar{x},y;\ \bar{y},\bar{z},x;\ \bar{x},\bar{z},y;\ \bar{y},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{y},x.$	hkl: $h+k,k+l,(l+h)=2n$ hhl: $(h+l=2n)$ C
				特殊位置：与上面完全相同
48	h	m	$x,x,z;\ z,x,x;\ x,z,x;\ \bar{x},x,\bar{z};\ \bar{z},x,\bar{x};\ \bar{x},z,\bar{x};$ $x,\bar{x},\bar{z};\ z,\bar{x},\bar{x};\ x,\bar{z},\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},z;\ \bar{z},\bar{x},x;\ \bar{x},\bar{z},x.$	
24	g	mm	$x,\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},x,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},x;\ \bar{x},\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},\bar{x},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},\bar{x}.$	
24	f	mm	$x,0,0;\ 0,x,0;\ 0,0,x;\ \bar{x},0,0;\ 0,\bar{x},0;\ 0,0,\bar{x}.$	
16	e	$3m$	$x,x,x;\ x,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},x.$	
4	d	$\bar{4}3m$	$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}.$	
4	c	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}.$	
4	b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}.$	
4	a	$\bar{4}3m$	$0,0,0.$	

图6-8　国际表中$F\bar{4}3m$的一页。

演中心不存在了，因为，如果还有这种反演中心，就会使位于(0，0，0)的Zn或Ga原子变为位于$\left(\frac{1}{4},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$的S或As原子，当然这是不可能的。

作为一个具有此种空间群的比较复杂的例子，我们在这里提出氯黄晶矿，它的化学式是$Al_{13}Si_5O_{20}(OH,F)Cl$，其中Cl在$4b$，Si(1)在$4c$，Si(2)在$16e$，Al(1)在$4d$，Al(2)在$48h$，O(1)在$16e$，O(2)在$16e$，O(3)在$48h$，(OH，F)(1)在$24f$，(OH，F)(2)在$48h$。我们举出这一个例子，仅仅是为了提醒读者，复杂的和简单的晶体结构完全可能有相同的空间群。

此处考虑的立方闪锌矿结构，同六方纤锌矿结构之间也有密切关系。事实上，我们可以找到多种化合物都可能以这两种结构

形态存在. 本章最后的习题 5 要讨论的就是这种纤锌矿以及比较简单的六角密积结构.

6-5 空间群的对称操作

我们已经对空间群的对称操作做了大量的讨论. 但是, 我们还没有说清楚这样一个问题, 即, 在一般情况下我们, 应当如何确定空间群中合理的对称操作数. 在这一节中, 我们将补上这一很大的遗漏.

如多次指出的, 每种空间群都有无限多个初基点阵平移 $\{1|\mathbf{t}_n\}$. 但是, 我们希望确定的则是h个 $\{R|\tau\}$ 形式的对称操作(h等于空间群点群的阶). 在6-6节中将证明一个基本定理, 它告诉我们, 属于对称操作$\{R|\tau\}$的h个操作R, 同空间群点群的h个操作是相同的. 因此, 对应于每一个R, 只有τ值需要确定. 在这一节中, 我们将相对于**同一个**原点来确定全部h个 $\{R|\tau\}$ 对称操作. 当然, 这并不是绝对必要的, 但在一定程度上会带来很大的方便.(我们在5-5节曾经用国际符号作为入门对空间群作了描述. 在那里, 我们曾经发现, 一般情况下, 对于不同的对称操作需要用不同的原点.)还有, 记住这一点是很重要的: 如果我们集中注意某个特定单胞中的特定原子, 而某个对称操作$\{R|\tau\}$使它变为单胞以外的原子, 那么, 总可以用一个平移对称操作$\{1|\mathbf{t}_n\}$将它移回到原来的单胞中来.

确定空间群的h个对称操作$\{R|\tau\}$有好几种方法. 对于点式空间群, 我们可以通过观察来定出这些对称操作. 对于非点式空间群, 我们建议用前几年整理出来的一系列表册, 其中列有230种空间群的全部对称操作. 尽管使用这些表册要花些精力去学习, 但这还是值得的. 我们将在这里对此做一个简略讨论. 其次, 一些更简略的母元素表册也是很有用的, 我们也将对此做一些介绍.

实际上，对于每一种空间群，根据国际表给出的一般等效位置，我们也可以确定出其中有哪些对称操作。最后，根据空间群图我们也很容易确定这些对称操作。下面，我们将依次讨论这些方法中的每一种。

6-5a　点式空间群　对于点式空间群，我们很容易找出h个$\{R|0\}$形式的对称操作。这里，空间群点群的h个R，显然都是空间群的对称操作。而对于这些对称操作，我们可以选取任何具有点对称性的位置作为固定原点。

作为一个例子，我们来考虑图6-1a所示的空间群$P\frac{4}{m}(C_{4h}^1)$。按照国际符号和熊夫利斯符号，这种空间群的八个对称操作是

$\{1|0\}$，$\{4|0\}$，$\{2|0\}$，$\{4^3|0\}$，$\{\bar{1}|0\}$，$\{\bar{4}|0\}$，$\{m|0\}$，$\{\bar{4}^3|0\}$，$\{E|0\}$，$\{C_4|0\}$，$\{C_2|0\}$，$\{C_4^3|0\}$，$\{i|0\}$，$\{S_4^3|0\}$，$\{\sigma_h|0\}$，$\{S_4|0\}$。

我们可以将原点分别选取在乌科夫符号为a、b、c或d的位置上，立刻看到，这八个对称操作在单胞中产生八个圆圈。至于单胞以外的圆圈，只要将初基平移$\{1|\mathbf{t}_n\}$作用于初基单胞之内的圆圈，就可以得到。为了清楚地表示出各个对称操作，俯视图中也给出了单胞以外的圆圈，不过在计数时我们必须注意，它们是属于邻近单胞的。

对于图6-2a所示的空间群$I\frac{4}{m}(C_{4h}^5)$，作用于初基单胞的同样是这八个对称操作。不过，通常在国际表的俯视图中，给出的单胞是复式初基的布拉菲体心单胞。因此，我们在这种俯视图中看到的是，相对于取为原点的$2a$位置(0，0，0)，点群的全部八个对称操作使靠近单胞顶点的八个圆圈在它们本身之间互相转换。然后，由这八个圆圈加上有心条件，就得到复式初基单胞中另外

八个圆圈．这里，对于惯用的复式初基单胞I，我们加上的量是$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$，但要注意到，由于平移对称性，任何位置都可以加或减(1，0，0)，(0，1，0)等等．

于是，为了了解点式空间群，实际上只需要点群知识就行了。现在，我们继续来看非点式空间群，这里，要确定这h个对称操作就比较困难些了．

6-5b 非点式空间群：从俯视图查明对称操作 如果在国际表中已经给出空间群的俯视图，并且点阵是初基的，那么，非点式空间群的h个对称操作是很容易确定的．现在，我们来考虑空间群$P\frac{4}{n}(C_{4h}^{3})$，如图6-1b所示．我们希望由此确定出八个对称操作$\{R|\tau\}$，此处τ至少对于一个R不为零，因为这是非点式空间群．为了方便，我们把原点取在单胞左上角位置(国际表中惯用方法)，并从原点右下方的一个圆圈出发．首先，由四个点式操作$\{R_1|0\}$，即$\{1|0\}$、$\{\bar{4}^3|0\}$、$\{2|0\}$、$\{\bar{4}|0\}$，我们导出四个集中于原点周围的圆圈，当然，其中有一个是原有的圆圈．然后，我们应当怎样做才能得到靠近面心位置$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$的另外四个圆圈而保持原点不动？这可以按以下方法进行．我们先用$\bar{1}$对起始圆圈进行操作，接着再进行平移$\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$，由此得到在$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)$左上方带逗点的圆圈．我们再用$\left\{4|\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},0\right)\right\}$对起始圆圈进行操作，又得到在$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$右上方的圆圈．依此类推，剩下的另外两个圆圈，可以用$\left\{4^3|\tau\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)\right\}$和$\left\{m[001]|\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}$操作得到．需要指出的是，在这种情况下，这一组新的操作$\{R_2|\tau\}$实际上是由第一组操作$\{R_1|0\}$按以下方式产生的：

$$\left\{\bar{1}\middle|\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}\{R_1|0\}=\{R_2|\tau\}.$$

于是，相对于同一个原点，这种非点式空间群的八个对称操作按两种符号写出来就是

$\{1|0\}$、$\{4|\tau\}$、$\{2|0\}$、$\{4^3|\tau\}$、$\{\bar{1}|\tau\}$、$\{\bar{4}|0\}$、$\{m[001]|\tau\}$、$\{\bar{4}^3|0\}$，$\{E|0\}$、$\{C_4|\tau\}$、$\{C_2|0\}$、$\{C_4^3|\tau\}$、$\{i|\tau\}$、$\{S_4^3|0\}$、$\{\sigma_h|\tau\}$、$\{S_4|0\}$，

此处$\tau=(a/2)+(b/2)$. 注意，在所有非点式对称操作中，出现的τ都相同。

显然，当应用于某些实例时，我们很容易将此种程序重复用于任何空间群，即使没有可以利用的空间群图的情况下也行. 这种程序是很简单明了的. 实际上，我们还可以把原点选取在任何方便的地方. 例如，在上述例子中，我们也可以把原点选取在单胞的中心点上. 为了找到与前面相同的对称操作，我们可以从某一个圆圈出发，这个圆圈本身就代表恒等操作，然后，写出另外$(h-1)$个对称操作，使它们能把起始圆圈变换成单胞中另外$(h-1)$个**不同的**圆圈. 不过始终不要忘记，也可能需要用平移对称性把变换到单胞之外的圆圈移回到单胞之内来.

我们借此机会顺便再提一下与上述对称操作有关的一个重要问题. 在第五章中我们曾讨论了滑移面和螺旋轴. 现在，从空间群$P4/n$的符号和俯视图，我们看到它有一个对角线滑移，但没有螺旋轴. 但是，我们在这里也得到某些对称操作既不是滑移面也不是螺旋轴. 比如，$\left\{4^3\middle|\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}$就不是螺旋轴，因为$\tau$不在4次轴方向上，而$\left\{\bar{1}\middle|\tau\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ 0\right)\right\}$更不是滑移面或螺旋轴. 这里，我们再一次看到结晶学家和其它固体科学家所采用方法的差别. 结晶学家是将旋转轴和反映面取在单胞中不同位置上，从

而得到真滑移面和螺旋轴。但是，如果全部点操作都相对于同一个原点来取，我们就会发现，一般情况下的算符$\{R|\tau\}$既不是滑移面也不是螺旋轴。然而，这后一种方法，由于选用了同一个原点，对于固体科学家却是更方便的。

6-5c 从一般等效位置确定对称操作 在国际表中列出了全部230种空间群的一般位置坐标，包括立方晶系空间群。于是，根据某一空间群的这些坐标，我们就可以相对于同一个原点确定出这种空间群的各个对称操作，这种方法和用俯视图方法大致相同。为此，我们取一个一般等效位置(x, y, z)为出发点(恒等操作)，然后，相对于同一原点，另外再取$h-1$个$\{R|\tau\}$形式的对称操作，但要求这些操作能按照6-5b节几乎相同的方法给出其它$h-1$个通过观察差不多就可以找到的位置。这h个对称操作中都包含有一个R，而按照前面的讨论，这些R就是此种空间群的点群操作。

为了确定出国际表中所给的相对于不同原点的h个对称操作$\{R|\tau\}$，Wondratschek and Neubüser已经提出了一套程序，他们列表给出了所有空间群对称元素的几何特征。实际上，用第五章讨论过的方法也能得到同样的结果，这时，必须查阅的只有附录1矩阵算符表。例如，为了查明(x, y, z)变换到$\left(y-x, y, \frac{1}{2}-z\right)$的对称操作，我们写出下式：

$$\{R|\tau\}\mathbf{r}=\begin{bmatrix}-1 & 1 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}\mathbf{r}'+\begin{bmatrix}0\\ 0\\ \frac{1}{2}\end{bmatrix}, \qquad (6\text{-}1)$$

于是，根据附录1，这就是通过$\frac{1}{2}\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)=\left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$点的对称操作$\{2[120]|0\}$。

6-5d 对称操作表 对于230种空间群中每一种，现在已有

好儿种关于h个对称操作$\{R|\tau\}$的表册。(例如Kovalev, Miller and Love以及Zak, Casher, Glüch and Gur的著作。完全的参考资料已在参考书目中列出。)这些书中还包括有其它对固体学家很有用的表，例如，关于布里渊区以及布里渊区中各个点和线上不可约表示的资料。不过，我们在这里只注意对称操作。下面，我们从Kovalev书中选取一些表作为例子。

表6-1所示是Kovalev书中对称操作表的一部分。(全部230

表6-1　　Kovalev表册的一部分

C_{4h}类		$\bar{4}$	2	$\bar{4}^3$	m	4^3	$\bar{1}$	4
		S_4^3	C_2	S_4	σ_h	C_4^3	i	C_4
空间群	点阵类型	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{28}	h_{15}	h_{25}	h_{14}
C_{4h}^1	Γ_q							
C_{4h}^2	Γ_q				$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{4h}^3	Γ_q				$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$	$\tau, \tau, 0$
C_{4h}^4	Γ_q				τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z	τ, τ, τ_z
C_{4h}^5	$\Gamma_q v(a)$							
C_{4h}^6	$\Gamma_q v(a)$				$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$	$0, \tau, \frac{\tau_z}{2}$

种空间群的对称操作表，以及Kovalev所用符号的描述，都可以在附录9中找到。)这里给出的是六种点群为C_{4h}的空间群。各个空间群用熊夫利斯符号表示，而“点阵类型”一栏给出的是布拉菲空间点阵符号。在Kovalev符号中，Γ_q代表初基点阵，$\Gamma_q{}^v(a)$代表体心点阵。这些符号也在附录9中给出。按Kovalev符号，初基点阵由$\mathbf{a}=(2\tau, 0, 0)$，$\mathbf{b}=(0, 2\tau, 0)$，$\mathbf{c}=(0, 0, 2\tau_z)$给出，而在同样的正交坐标系中，体心点阵的初基单胞则由$\mathbf{a}=(-\tau, \tau, \tau_z)$，$\mathbf{b}=(\tau, -\tau, \tau_z)$，$\mathbf{c}=(\tau, \tau, -\tau_z)$给出，这也是本书中惯用的初基单胞。对于立方、四方、正交、单斜和三斜晶系，由对

称操作$\{R|\tau\}$中的R给出的48种可能的点对称操作，用h_1，h_2，…，h_{48}标记，这些已在Kovalev书的前面给出了定义．在表6-1中，我们已经在Kovalev原表的上面加进两行本书中常用的符号，以说明各个h的含意．（对于六方和三方晶系，24个可能的点操作也用h_1，h_2，…，h_{24}标记，但与上述的标记含意不同．这些也已经在Kovalev书中给出了定义．）在表中，没有把对称操作$\{1|0\}$写出来，但它总是包括在内的．对于空间群C^1_{4h}，即点式空间群$P4/m$，正如我们所预期的，$\{R|0\}$给出h个对称操作．我们还看到，对于空间群$C^3_{4h}(P4/n)$，表6-1给出的对称操作也同我们在前面导出的结果相同．

前面，图6-2所示是两种具有体心布拉菲点阵的空间群．而现在，我们从表6-1看到，点式空间群$I4/m(C^5_{4h})$与另一个点式空间群$P4/m(C^1_{4h})$有h个相同的对称操作，但前者的初基单胞和后者的完全不同．虽然如此，但如果我们着眼于复式初基单胞，那么，用Kovalev的h个对称操作加上有心条件，对于$I4/m(C^5_{4h})$的惯用布拉菲单胞，我们也可以确定其中$2h=16$个一般等效位置，与图6-2所示相同．即，对于从Kovalev h个对称操作得到的每一个一般等效位置，都加上$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$．这种方法显然可以推广到面心和底心点阵．同样地，我们也可以用图6-2b中的俯视图来检验表6-1中给出的$I4_1/a(C^6_{4h})$的对称操作．这里，我们已经得到初基单胞中的八个一般等效位置．而在复式初基单胞中，只要我们把已经得到的位置逐个加上$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)$，就可以得到另外八个位置．

现在，我们来考虑空间群$P4_2/m(C^2_{4h})$．根据国际表中的俯视图，我们很容易写出它的对称操作．于是，取$\tau=\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$，

这些对称操作则为

$\{1|0\}$，$\{4|\tau\}$，$\{2|0\}$，$\{\bar{4}^3|\tau\}$，$\{m|0\}$，$\{\bar{4}|\tau\}$，
$\{\bar{1}|0\}$，$\{4^3|\tau\}$。

这些，看起来似乎同表6-1中给出的对称操作完全不同，但实际上它们是相同的。不过，Kovalev的单胞相对于国际表中的单胞平移了$\left(0,\ 0,\ \frac{c}{4}\right)$。（关于相对于国际表发生平移的细节，在下一节讨论母元素表时有时会谈到，但遗憾的是在Kovalev的书中却没有给出）。

附录9中给出了Kovalev表的其它部分，这些也同表6-1所给的资料类似，但对有些空间群用到了群的乘法原理，例如，按照Kovalev方法，D_{4h}^2被写为

$$D_{4h}^2 = D_4^1 + D_4^1 \times t_{(0,0,\tau_z)} \cdot h_{25}, \tag{6-2}$$

此处h_{25}为反演操作。于是，空间群D_{4h}^2的16个对称操作可以由空间群D_4^1的八个对称操作导出，而这八个对称操作已经在Kovalev表册中给出。为此，我们只要将D_4^1中的每一个操作乘以反演(h_{25})再平移$\tau\left(0,\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$，即得到我们要加进去的八个新对称操作。如果用国际表中的俯视图对这些表进行检验，我们就会看到，这些结果全都是正确的。

6-5e 空间群的母元素表 除了全部230种空间群的对称操作表之外，还有许多比较简短的空间群母元素表。这些表是由Bradley and Cracknell, Feddeyev, Koptsik and Lyubarskii提供的。完全的参考资料已在参考书目中列出。

我们定义**群的母元素**是一组特定的操作，通过它们彼此连续相乘就可以得到群的**全部**操作。例如，点群4(C_4)的母元素就是对称操作C_4。这种点群的每一个对称操作都可以由母元素的连续

乘积表示，即C_4，$C_4^2=C_2$，C_4^3，$C_4^4=E$。一般说来，对于一定的群，母元素并不是唯一的一组。比如点群 $4(C_4)$，我们同样可以取C_4^3作为母元素。

作为空间群母元素的一个例子，Bradley and Cracknell 列出了图6-1b所示空间群$P4/n(C_{4h}^3)$的两个母元素$\{C_4|\tau\}$和$\{i|\tau\}$，此处$\tau=\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$。于是，按照方程(5-2)的乘法规则，我们得到以下各个操作：

$$
\begin{aligned}
&\{i|\tau\}^2=\{E|0\}, && \{i|\tau\}, \\
&\{C_4|\tau\}, && \{i|\tau\}\{C_4|\tau\}=\{S_4^3|0\}, \\
&\{C_4|\tau\}^2=\{C_2|0\}, && \{i|\tau\}\{C_2|0\}=\{\sigma_h|\tau\}, \\
&\{C_4|\tau\}^3=\{C_4^3|\tau\}, && \{C_4|\tau\}\{i|\tau\}\{C_2|0\}=\{S_4|0\}.
\end{aligned}
\tag{6-3}
$$

这些与前面的结果相同。

6-6 空间群的点群

6-6a 引言 我们已经定义**空间群的点群**是一组对称操作的集合，它是由空间群对称操作将其中所有平移取为零而得到的。通常，我们取$\mathbf{t}_n$为初基点阵平移矢量，而τ为初基点阵矢量的分数。于是，τ与点操作R合在一起，就可以用来描述滑移面、螺旋轴或任何一般的非点式对称操作。我们可以用符号来描述此种获得空间群点群的方法为

$$\{R_i|\tau_i+\mathbf{t}_n\}\rightarrow\{R_i|0\}, \tag{6-4}$$

此处，我们增加了一个下标i(从 1 到h)，使之更清楚地表示一定的τ值与一定的R配合，而在表达式的两边有相同的R_i。

对于点式空间群，这h个对称操作$\{R|0\}$肯定是空间群的对称操作。但是，对于非点式空间群，这 h 个操作中则至少有一个

不可能是空间群的对称操作．于是，读者也许要问，我们为什么要给出这个定义呢？这个定义又有什么用处呢？在这一节中，我们将要回答这些问题．

（我们再次强调，谈到点式空间群时，总是相对于同一个原点来考虑空间群这h个基本对称操作$\{R_i|0\}$的．我们知道，这些操作可能并且通常也确实隐含着其它对称操作，如滑移面和螺旋轴，但是在描述空间群对称性时，这些隐含的对称操作并不是基本的，它们可以由乘积$\{R|0\}\{1|\tau_n\}=\{R|R\tau_n\}$得到．至于非点式空间群，则是另一种类型的空间群，无论我们如何选取原点，其中总有一些$\{R|\tau\}$形式的操作．）

为什么要定义空间群的点群？这有好几条很重要的原因．特别是，从根本上说，它涉及到宏观物理性质与对称性之间的关系（**诺伊曼原理**）．另外，定义空间群的点群可能有一个更重要的结果，这就是，由此可以导出固体物理中一条非常基本的定理．根据这条定理，我们就能通过点群来掌握空间群的对称操作．现在，我们先简略地讨论一下宏观物理性质和对称性之间的关系，然后再详细讨论这一条基本定理．

（i）**诺伊曼原理**　这一条原理的内容是，晶体的宏观（张量）性质**至少**具有空间群点群的对称性．有关这个问题的物理原因就在于，在测量宏观性质时，我们不可能指望检测出那种只是初基单胞分数平移的效果．换句话说，只靠宏观物理性质不能分辨出$\{R|\tau\}$和$\{R|0\}$之间的区别．而另一方面，对称操作的旋转部分则要涉及晶体内直到宏观大小距离的所有点，因此，它将对宏观性质产生影响．实际上，我们在这里所说的，对于某些物理性质并不是严格正确的，例如旋光性，就可以分辨出不同的非点式空间群．这是因为，光波从一个单胞到下一个单胞的传播过程中，旋光性使位相增加，从而导致总的宏观效应．

请注意，在阐述诺伊曼原理时，我们用了**至少**一词．这里，弄清楚这样一个问题是很重要的，即，在一般情况下，空间群点群的对称性低于物理性质的对称性．例如，如果我们考虑由二阶张量表征的性质，就会发现立方晶体(它们具有立方点群)是各向同性的，即张量的对角元素相等但不为零，而非对角元素都等于零．这表示这些性质在所有方向上相同，因而具有球对称性．显然，立方点群的全部对称元素都包含在这种球对称性之内，从而我们可以说，立方点群是球对称群的子群．这种情况也包括那些由高阶张量表征的性质．几种对诺伊曼原理的应用做了相当详细讨论的书我们已在参考书目中列出．

(ii) **定理**　空间群点群的操作和空间群商群的操作之间具有**同形性**(一一对应性)，此处的商群是关于初基点阵平移群的商群．

为了了解和证明这一基本定理，我们扼要地复习一下群论教材开始部分要讨论到的若干概念．有关这些概念的比较详细的讨论，读者可参阅参考书目中所列举的各种群论书籍，特别是 Burns所写的书的第二章．

子群　如果群S的全部元素都被包含在群G之内，那么，群S就称为群G的子群．如果群G有h个元素，群S有s个元素，则可以证明$h/s=$整数．

集合　集合是群内的一组元素，但不一定是子群．如果α和β是两个集合，那么集合的乘积$\alpha\beta$就是α中每一元素和β中每一元素相乘之积的集合，其中每一个积都是两个元素相乘之积，如果某一个积出现的次数不止一次，那么就合并起来只算一次．

傍集　如果p是群G的一个元素，但不包含在子群S之内，那么集合pS和Sp就称为S的左傍集和右傍集．所有的傍集都一定和某个子群相关．并且，傍集本身决不可能是子群，因为恒等元

素(E)已经包含在S之内，所以pS不可能含有恒等元素。如果p和q是群G中的不同元素，并且都不包含在群S之内，那么pS和qS是两个不同的傍集(没有重叠的元素)。①这可以用所谓重排定理证明。

商集 如果有限群G有子群S，那么它可以被写成有限个不同傍集之和，$G = S + pS + qS + \cdots$，此处p和q在G内但不在S内，而q也不在pS内，依此类推。这种不同傍集的数目一共是h/s个②。

共轭元素 设a、b、c、…、x、…是群的元素，A和B是两个子群。如果群中有某个元素x，使$A = x^{-1}Bx$，那么A和B称为共轭子群。这一概念也适用于群的元素，即如果有$a = x^{-1}bx$，则a和b称为共轭元素。于是，每一个元素都和它本身共轭，因为我们可以取$X = E$。很容易证明：如果a共轭于b，那么b也共轭于a；如果a和b共轭，又和c共轭，那么b和c也共轭。

类 一组相互共轭的群元素称为一个类。类的概念的重要性就在于，属于同一类的所有元素的矩阵表示，其特征标是相同的。于是，在特征标表中，所有群元素都分别被归属于不同的类。

不变子群 如果某个子群由一些完全的类组成，那么它就被称为不变子群(或者，有时也称为正规子群)。据此，假定T是G的子群，如果g是G中任一元素，t是T中任一元素，而$g^{-1}tg$仍然是T的一个元素，那么T就是G的不变子群。由此，我们看到有$g^{-1}Tg = T$或$Tg = gT$。(T由完全的类组成。)于是，对于不变子群，左傍集和右傍集是相同的。并且，我们也可以说，不变子群是自共轭的。

商群 G的商群是这样一组元素的集合，其中，将不变子群

① q也应不包含在pS之内。——译者注

② 这里，实际上已将子群算作一个傍集，本书以后的讨论均如此——译者注

S作为一个元素，而将关于这一不变子群的所有傍集作为其余元素。为了组成这种商群，我们取p，q，t，…，它们都是G中的不同元素，并且都不属于S。①于是，G相对于S的商群所含有的元素是$\{S, pS, qS, tS, \cdots\}$。如上所述，我们可以把$G$写成商集，$G=S+pS+qS+tS+\cdots$。下面我们将要看到，子群$S$在商群中起着恒等元素的作用。显然，根据以下各条，商群确实是一个群：

结合律——和原来的群相同，

封闭性——$(pS)(qS)=pSSq=pSq$
$=(pq)S=(tS)$，

恒等元素——$S(pS)=pSS=(pS)$

逆元素——$(pS)^{-1}(pS)=S^{-1}p^{-1}pS=S^{-1}S=S$。

我们将用这些性质来证明基本定理。

为了使这些概念更清楚些，现在我们来考虑点群$4mm$ (C_{4v})的商群，作为一个简单的例子。这种点群的元素是：$\{E$、C_4、C_4^3、C_2、σ_v、σ_v'、σ_d、$\sigma_d'\}$。如果将这些元素按类排列，我们发现有五个类：(E)；(C_2)；(C_4)，$C_4^3)$；(σ_v, σ_v')；(σ_d, σ_d')。我们可以取$S=\{E, C_2\}$，于是，因为S是一个子群并且由完全的类组成，所以它是不变子群。然后，利用群乘法表、极射赤面投影图或矩阵乘法，可以证明$C_4S=(C_4,C_4^3)$，$\sigma_vS=(\sigma_v,\sigma_v')$，$\sigma_dS=(\sigma_d, \sigma_d')$。于是，关于不变子群$S=\{E, C_2\}$的商群可以写为$\{S, C_4S, \sigma_vS, \sigma_dS\}$。由此，我们看到了点群和商群之间的**同形性**(多个元素和一个元素对应)。这里，有二对一的对应关系：点群的元素E和C_2对应于商群的元素S，等等。因此，点群G_p和商群G_p/S的乘法表是相同的，只要弄清楚对应关系就行了。如上所述，不变子群S在商群中总是起着恒等元素的作用。另外，我

① q也不属于pS，t也不属于pS和qS，依此类推。——译者注

们还看到，商群比原来的群小些(元素少些)，在我们的例子中实际上只有原来的一半．于是，利用商群的概念，我们可以通过较小的群来处理较大的群．下面将要看到，对于有无限多个元素的空间群，我们可以得到一个较小的有限商群(最多只有48个元素)．

6-6b 空间群的商群 在这一节中，我们来证明基本定理．令G为空间群，令T是G的子群，它由全部纯初基点阵平移$\{1|\mathbf{t}_n\}$组成．显然，T确实是G的子群，而在空间群$P1(C_1^1)$的情况下，它实际上和G相同．我们很容易证明，T是G的不变子群．为了证明这一点，取$\{1|\mathbf{t}_n\}$为T的代表性元素，取$\{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\}$为$G$的代表性元素．我们发现，$G$的这些元素对$\{1|\mathbf{t}_n\}$是共轭变换，有：

$$\begin{aligned}&\{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\}^{-1}\{1|\mathbf{t}_n\}\{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\}\\&=\{R^{-1}|-R^{-1}\mathbf{t}_n-R^{-1}\boldsymbol{\tau}\}\{R|2\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\}\\&=\{1|R^{-1}\mathbf{t}_n\}.\end{aligned}\tag{6-5}$$

最后结果正好是一个纯平移，因为$R^{-1}\mathbf{t}_n$仍然是一个初基点阵矢量．于是，子群T与其本身共轭，所以它是一个不变子群．

现在，我们可以由此组成G的关于不变子群T的商群，并标以G/T．为此，我们可将空间群写为商集

$$G=\{E|0\}T+\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T+\cdots+\{R_h|\boldsymbol{\tau}_h\}T,\tag{6-6}$$

此处，$i=1$的第一项对应于恒等元素．于是，对应的商群有h个元素T，$\{R_2|\boldsymbol{\tau}_2\}T$，…，$\{R_h|\boldsymbol{\tau}_h\}T$．

在着手证明基本定理之前，我们更严格地考查一下方程(6-6)．至此为止，我们在这本书中一直是把点阵取为无限的(在T中有无限多个对称操作)．实际上，加上周期性边界条件，我们同样也可以把点阵取为有限的．为了更好地理解这一方程，我们就这么办，并假定群T有相当大量的对称操作，其数目为m．于是，T是一个m阶的大群．而对于包含有hm个对称操作的空间群G，方程(6-6)不过是一个简略写法．因此，很明显，此种商群的每一

个元素都“隐含着”大量的操作．后面，我们将明确看到，方程(6-6)的右边最多只有48($=h$)项．

为了证明G/T和点群G_p是同形的，我们必须证明两点．

(i) 首先，一个傍集的所有元素，都含有R_i作为它的旋转部分．这很容易证明，因为傍集代表性元素是$\{R_i|\tau\}\{E|\mathbf{t}_n\}=\{R_i|R_i\mathbf{t}_n+\tau\}$．显然，所得结果的旋转部分是$R_i$．

(ii) 其次，反过来说，群G中所有的R_i作为其旋转部分的元素一定属于某个一定的傍集$\{R_i|\tau\}T$．现在，我们来考虑G的一个元素$\{R_i|\mathbf{t}'\}$，并暂时假定它不属于傍集$\{R_i|\tau\}T$．于是有

$$\{R_i|\tau_i\}\{R_i|\mathbf{t}'\}^{-1}=\{R_i|\tau_i\}\{R_i^{-1}|-R_i^{-1}\mathbf{t}'\}$$
$$=\{E|-\mathbf{t}'+\tau_i\}. \qquad (6-7)$$

因为结果应该是G的一个元素，所以它一定是一个纯初基点阵平移(由于旋转部分为恒等操作)，因此，$\mathbf{t}'$与τ之差只可能是纯初基点阵平移．这时，如果我们取$\mathbf{t}'=\mathbf{t}_n+\tau_i$，那么，我们立即看到$\{R_i|\mathbf{t}'\}$就是傍集$\{R_i|\tau_i\}T$，因为这一傍集的普遍项正是$\{R_i|\tau_i\}\{E|\mathbf{t}_n\}=\{R_i|\mathbf{t}_n+\tau_i\}$．于是，由于$\{R_i|\mathbf{t}'\}$一定包含在$\{R|\tau\}$和初基平移$T$的乘积之中，所以我们的假定不成立．

因此，在G关于T的商群G/T的元素以及点群G_p的元素之间，有一一对应关系(同形性)．对应的元素在G/T中是$\{R_i|\tau_i\}T$，在G_p中是$\{R_i|0\}$，此处$i=1$到h．据此，我们可以具体指出，例如，$\{R_3|\tau_3\}T$对应于G_p中的$\{R_3|0\}$．显然，G_p的元素构成一个群，因为这一组元素与G/T同形，而后者我们在6-6a节中已证明过它构成一个群．并且，对于空间群而言，给予对称操作R_i的限制，也就是：对于螺旋操作而言，给予轴次为1、2、3、4、6的旋转的限制，以及，对于滑移操作而言，给予镜象反映的限制．(注意，在证明G_p和G/T这种同形性时，我们实际上也证明了在第五章中用几何方法证明过的问题，即螺旋轴的轴次也被限定与真旋转轴的

轴次有相同的取值.)最后，G_p一定是32种结晶学点群之一.

问 题

1. 考虑一对对形的空间群$P4_122$和$P4_322$，写出全部特殊点和一般点的等效位置坐标，以及每个点的位置对称性.

2. 证明：只要利用简略符号$Fd3m$，就可以导出沿[100]方向的4_1轴，以及它相对于选定原点的位置. 提示：把垂直于[001]方向的 d 滑移和垂直于[01$\bar{1}$]方向的镜面相组合并采用第五章中的矩阵乘法。

3. 空间群$P\bar{4}m2$、$P\bar{4}c2$、$P3m1$、$R\bar{3}c$和$I23$的点群各是什么？每种情况下，具有最高位置对称性的特殊位置的位置对称性是什么？

4. 考虑国际表中给出的空间群$Pban$. 相对于固定原点写出全部基本对称操作，此固定原点是取在：(i)2次轴的交点上，(ii)反演中心上.

5. 很多简单金属如Be、Mg、Ti、Zr、Os、Zn和Cd，都结晶成一种重要的结构，即**六角密积结构**，其空间群为$P6_3/mmc(D_{6h}^4)$. 原子是排在(0, 0, 0)和$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$的$2c$位置. 如果换一种选取原点方法，原子则是在$\pm\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$位置. 每原子周围有12个近邻，6个在同一个**ab**面上，3个在上方，3个在下方. (a)证明，如果$c/a=\left(\frac{8}{3}\right)^{1/2}=1.633$，则12个近邻是等距离的。(b)如果读者沿**c**轴看下去，那么此种结构中平面上方的3个原子正好就在平面下方三个原子之上. 再考虑一个面心立方点阵，并从<111>方向看下去. 那么，绕任何一个取为原点的阵点，都有12个等距离的阵点(6个在原点平面内，另外3个在上，3个在下). 指出上方的3个阵点并不正好在下方3个阵点之上. 事实上，它们转动了60°角.就是这个原因，人们说六角密积结构的堆积层序为$ABABAB\cdots$，而立方密积结构(面心立方点阵)沿[111]方向的层序为$ABCABC\cdots$. (c)ZnS，当为纤锌矿结构时，空间群为$P6_3mc(C_{6v}^4)$，原子位于$(0,0,u)$和$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+u\right)$，此处对于Zn和S，分别有$u=0$和$\approx\frac{3}{8}$. 证明，当$u=\frac{3}{8}$并具有理想$\frac{c}{a}$轴比时，由Zn及其四个近邻S组成的四面体，正好同6-4e节中讨论过的闪锌矿结构中的四面体相同.

第七章　若干应用

7-1　引　言

在这最后一章，我们所要讨论的是几个与空间群有关的补充论题。开始，我们大概地介绍一下如何识别某一具体晶体结构所属的空间群。虽然对许多固体科学家来说，这是一个不常碰到的问题，因为在一般情况下，他们研究那些特征已很明确的材料。然而，尽管如此，看一看这是如何做的也还是有用的。然后，我们还要讨论与空间群不可约表示这一概念有关的某些比较难一些的问题。我们将通过 $\mathbf{k}=0$ 和 $\mathbf{k}\neq 0$ 两种简正振动模的分析来说明这一问题。

这一章所讨论的各个专题，可以不按所给的顺序阅读。例如，7-2节和7-3节就是两个独立的相互无关的论题。还有，7-5a节中所讨论的 $\mathbf{k}\approx 0$ 时点阵的简正振动模分析，也可以与本章的其余部分分开来单独阅读，这一节在红外光谱和拉曼光谱研究中是非常重要的。

7-2　根据晶体结构识别空间群

到目前为止，我们主要集中讨论了如何理解空间群和推导空间群。现在，我们要讲授另一方面的问题，即，根据图示，或者某种原子模型，或者，甚至一组坐标所表示的晶体结构，我们如何辨认此种晶体结构属于何种空间群。这一类问题是结晶学家十分熟悉的，因为，对于任何晶体结构的测定工作，它是某些步骤中必须考虑的。不过，对于其它固体科学家，这个问题同样也是重

要的．例如，如果要讨论某种晶体材料在结构上发生变化的可能性，而这种变化后的结构又是过去没有实际测定过的，那么，这个问题就显得重要了．这在固体相变领域中特别普遍，在那里，随着温度的变化，一种特定结构可以变成与原来结构不同的几种可能结构之一．此外，还有另一方面的原因，如果有某些实验指出已发表的某种结构可能不正确，那就需要重新测定此种材料的空间群．事实上，这也可能使我们找到另一种结构．在这种情况下，为了考察此种新结构究竟是符合这里的或者是符合其它的实验测定结果，常常需要找出它的空间群．一般说来，为了辨识空间群，我们将采取的步骤如下：

(i) 检查晶格参量，看看各个轴和轴间角是否相等．这可以提示我们它可能是什么晶系．但正如我们多次强调的，由于点阵参量的实验测定可能不十分精确，因此，我们一定要注意，不要认为各个轴和轴间角是否相等就是绝对的依据．

(ii) 为了确定点阵类型，看一看是否有心．这里，重要的问题是：这种有心化必须是对于**全部**原子的有心化，不能为了使单胞成为有心的而只是对于一部分原子的有心化．

(iii) 最后，找对称元素．这些同(i)和(ii)的结果结合起来，就可以找到空间群，或者，至少可以找到点群．这里，首先找一找是否有反演中心，往往总是有帮助的，因为反演中心的存在，就说明此种结构是90种中心对称的空间群之一．

对于辨认空间群的问题，要想找出一个严格而迅速的规律是困难的，所以，我们将在下面介绍几个例子，指出我们应如何着手．首先，我们举一个有机物蒽的例子，它的结晶体所具有的空间群是许多芳香族有机化合物所普遍具有的．然后，我们再考虑钙钛矿结构，虽然这种结构很简单，但它有许多结构变体也具有与其本身同样的空间群．

7-2a 蒽的结构 蒽是一种芳香族有机化合物，分子式为 $C_{14}H_{10}$。图 7-1 所示是它的单分子图，由三个苯环边靠边地连接在一起所组成。图 7-2 所示是X射线衍射测得的这种物质的晶体结构，从图上我们可以看出单胞中的蒽分子.（没有画出氢原子.）首先，我们注意到它的单胞轴不正交。事实上，已经测知它的点阵参量为 $a=8.561$ Å，$b=6.036$ Å，$c=11.153$ Å，$\beta=120°42'$，$\alpha=\gamma=90°$。于是，这些点阵参量提示我们，蒽可能是单斜晶系（第二种定向）.从图上我们还看到，对于处于单胞原点的分子，没有其它按照某种有心化条件配置的分子，因此，如图所示，单胞是初基的。现在，我们再来考虑对称元素。由图 7-1 可以清楚地看出，此种分子是中心对

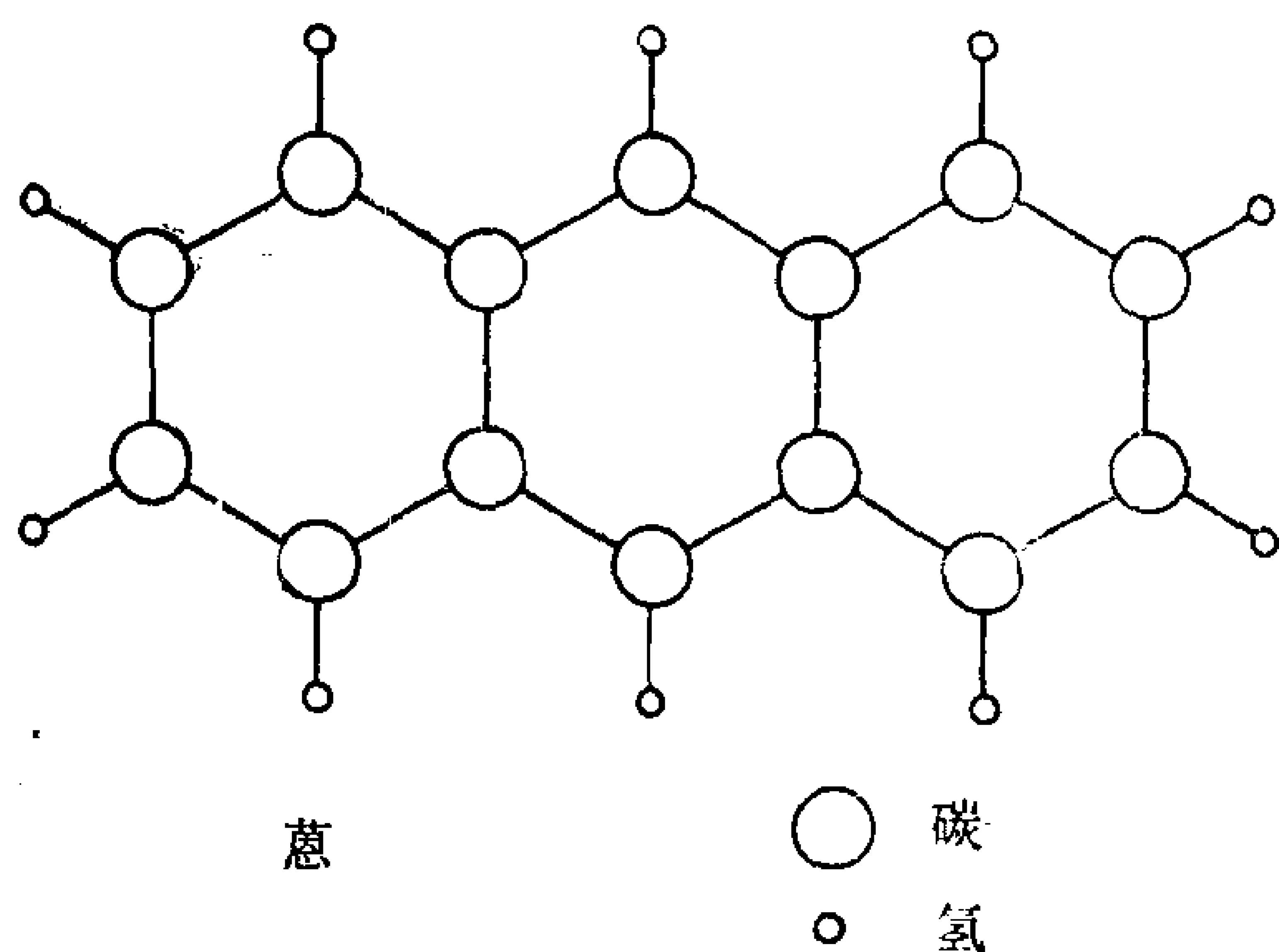


图7-1 蒽的分子。

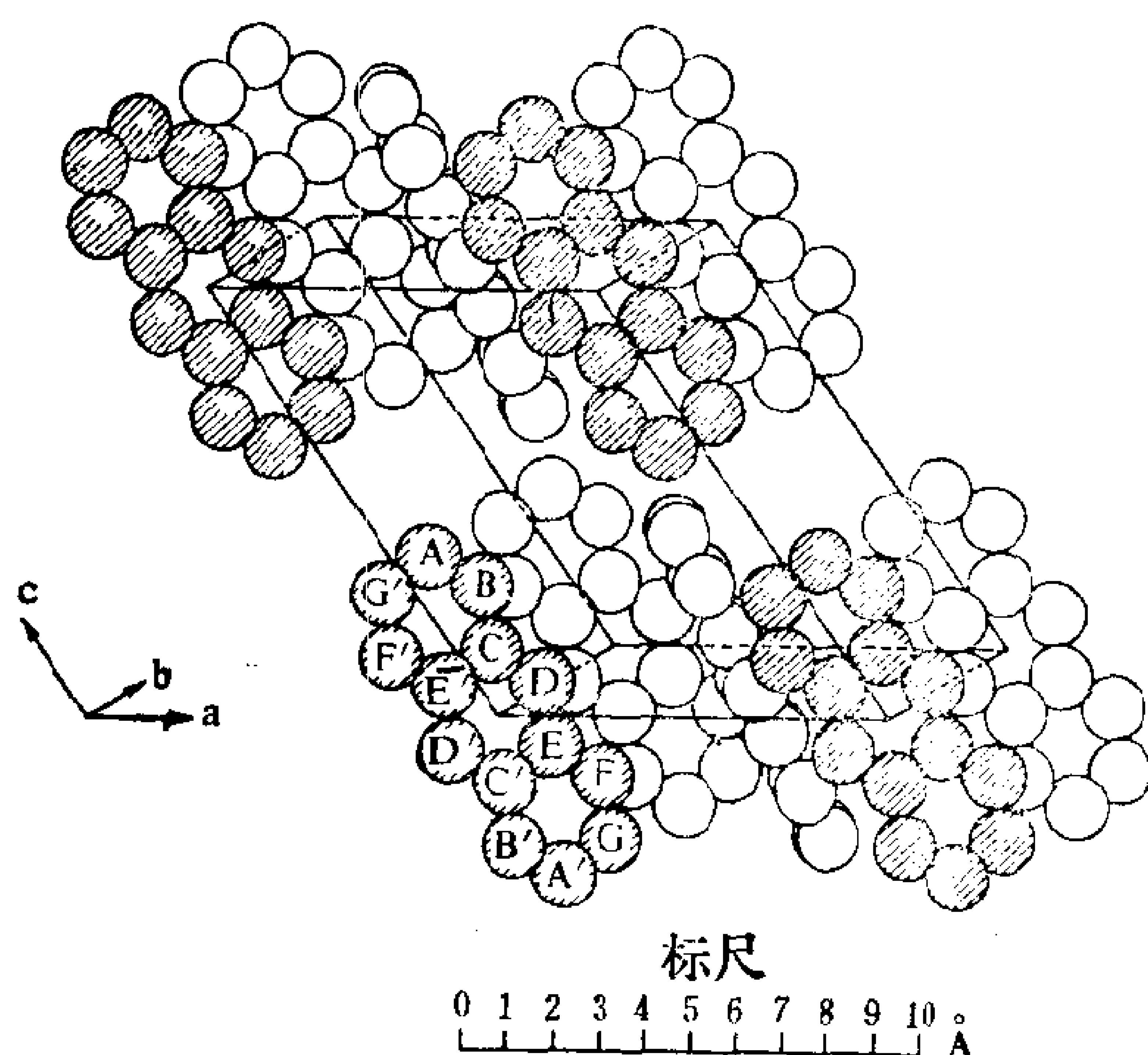


图7-2 蒽的单胞。参阅V. C. Sinclair, J. M. Robertson and A. M. Mathieson, *Acta. Cryst.* 3, 251(1950).

称的，因为，如果我们只看一个片状的蒽分子，那么，根据图7-2，我们看到在单胞原点位置有反演中心，它把原子A反演到A'，B反演到B'，等等．根据有反演中心这一事实，以及单斜晶系对称性的可能性，我们就可以知道此种空间群的点群是$2/m$ (C_{2h})，因此，此种空间群一定是$P2/m(C_{2h}^1)$、$P2_1/m(C_{2h}^2)$、$P2/c(C_{2h}^4)$或$P2_1/c(C_{2h}^5)$．所以，我们只要确定一下究竟有2次轴还是2_1轴，有镜面还是滑移面就行了．

从图7—2，我们看到每个单胞有两个分子，第一个分子的中心在(0，0，0)点，第二个分子的中心在$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}, 0\right)$点 按照单斜晶系的第二种定向，这时2次轴或$2_1$轴一定平行于$\mathbf{b}$，并且应该与这两个分子有关．很明显，这两个分子不会由2次轴发生联系，因为它们相互位移了$\frac{\mathbf{b}}{2}$．因此，这两个分子只能由2_1轴发生联系．严格考察一下这个图，我们就可以看出有一个平行于$\mathbf{b}$而通过(1/4，0，0)点的2_1轴．这样，就把可能的空间群范围缩小到不是$P2_1/m(C_{2h}^2)$就是$P2_1/c(C_{2h}^5)$．为了辨别这两种空间群，我们现在再来找垂直于$\mathbf{b}$轴的镜面．正如前面所看到的，这两个分子不可能有点式镜面操作关系，因为它们在垂直于$\mathbf{b}$的平面内沿$\mathbf{a}$方向相互移动了$\mathbf{a}/2$．显然，这里有一个$\mathbf{a}$向滑移操作，其反映面垂直于$\mathbf{b}$并通过$\left(0, \frac{1}{4},\ 0\right)$点．因此，这个空间群一定是$P2_1/a\,(C_{2h}^5)$，而由于$\mathbf{a}$轴和$\mathbf{c}$轴可以任选，所以它与$P2_1/c(C_{2h}^5)$等价．

这种结构还有另一个我们应该认识到的特点，就是所有原子都在一般位置．但是，现在每单胞只有两个分子，而在$P2_1/a$ (C_{2h}^5)中每单胞却有四个一般等效位置．这个明显的矛盾是怎么回事呢？如果我们取半个分子作为一个单元，比如说，取原子A、B、C、D、E、F、G组成的半分子，并设想它在某个一般位置，

那么，我们将看到另外还有三个被导出的半分子，于是总共有四个，对应于四个一般等效位置．显然，四个半分子构成两个整分子，所以我们看到，最终还是不矛盾的．掌握这个概念十分重要，因为结晶学家常常发现它对于确定分子化合物的晶体结构是很有帮助的．如果我们事先已经知道此种结构的空间群是$P2_1/a(C_{2h}^5)$，比如说通过X射线实验测得，以及通过密度测量计算得知每单胞有两个分子，那么，我们就可以断定此种分子有两个对称相关的半分子(通过反演、螺旋或滑移操作)．对于蒽，由图 7-1 可以看出其中的分子是中心对称的，因此，这两个半分子通过$\bar{1}(i)$相关，而整个分子的中心与单胞的反演中心重合．否则，在另一种情况下，如果我们知道每个单胞有四个分子，那么，尽管我们只是偶而会遇到非中心对称的分子，我们就既不能断定分子是中心对称的，也不能断定它在什么位置．

这种空间群可能是有机分子最普遍具有的一种空间群，例如，萘、苯基连氮、四氰醌(TCNQ)和许多其它有机分子都具有此种空间群．这种情况与各向异性的片状分子堆积有关，Kitaigorodskii 已经特地对此作了详细讨论．正是这种空间群导致分子作人字形排列，而这是使这类分子堆积成最小体积的最有效方式．

7-2b钙钛矿结构　钙钛矿结构是化学通式为 ABX_3 的无机化合物(A和B代表阳离子，X代表阴离子)．$BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$CaTiO_3$都是钙钛矿结构的典型例子．图7-3所示是这种结构的理想图(通常是最高温相)，由图上我们看出，它是由位于八面体顶角的阴离子连接起来的框架组成，而阳离子B在八面体的中心，A在八面体之间所形成的空隙的中心．从这个图可以清楚看出，如果我们取某一个阳离子B为原点，按图所示取a轴、b轴和c轴，我们就得到

$$a=b=c,\ \alpha=\beta=\gamma=90°,$$

阳离子A在$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$，

阳离子B在(0，0，0)，

阴离子X在$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$、$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$、$\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$.

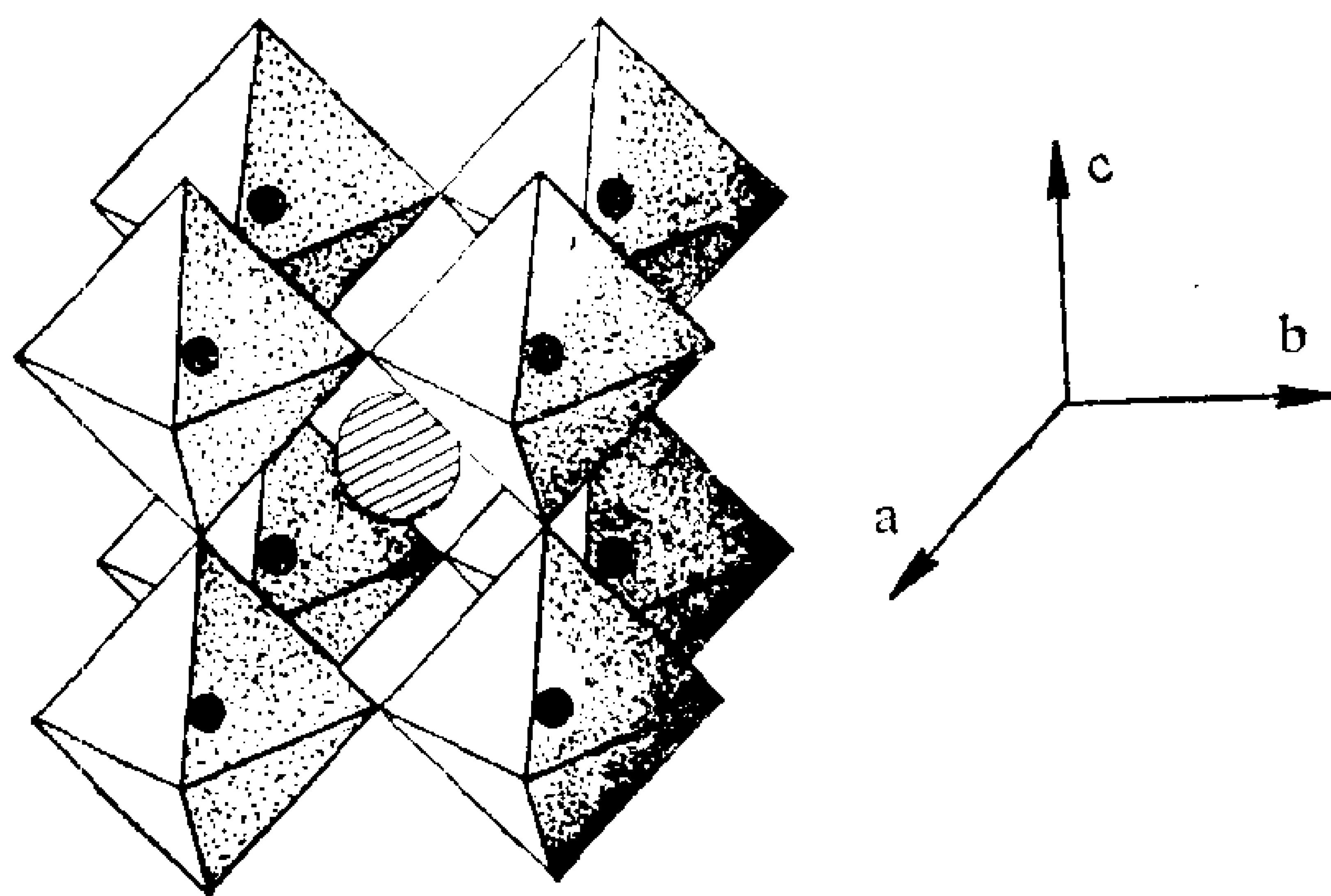


图7-3 钙钛矿结构.

这些点阵参量告诉我们钙钛矿结构具有立方对称性，并且单胞显然是初基的。这里，某些对称元素是很明显的。首先，阳离子所在位置有反演中心。第二，在垂直于〈100〉方向有镜面，例如，垂直于b轴，通过(0，0，0)点的平面以及通过(0,1/2，0)点的平面都是镜面。第三，在垂直于面对角线〈110〉方向有另一种镜面。最后，我们看出沿〈111〉方向，即垂直于八面体三角面的方向有3次轴。于是，由此定出这种结构的空间群是$Pm3m(O_h^1)$。当然，我们一旦知道了这些，这种空间群的其它对称元素也就清楚了，例如，平行于立方单胞面对角线方向就还有2次轴。如果我们查阅一下国际表中与此有关的一页，如图6-6所示，那就十分容易看出，所有原子都处于空间群$Pm3m(O_h^1)$的某些特殊位置。于是，我们得到

阳离子A在$1b$位置； 阳离子B在$1a$位置； 阴离子X在$3d$位置.

图 7-4a 所示是此种结构将单胞原点取在阳离子 A 时的另一种图示。当然，仔细考查一下就会发现这两个图是等价的。

十分有意义的是，这种非常简单的钙钛矿结构可以给出不同结构间相变的许多变体。为了最常用的目的，我们把这些结构变体分成三类：

(i) 阳离子偏离中心发生位移，或者按平行方式，或者按反平行方式；

(ii) 阴离子八面体相对于各个轴产生扭转；

(iii) 以上两种效应都有。

第一种特别容易讨论。例如 $BaTiO_3$ 材料，在高温时它是立方 $Pm3m$ 结构，然而在温度下降时结构发生转变，Ti 离子和Ba离子

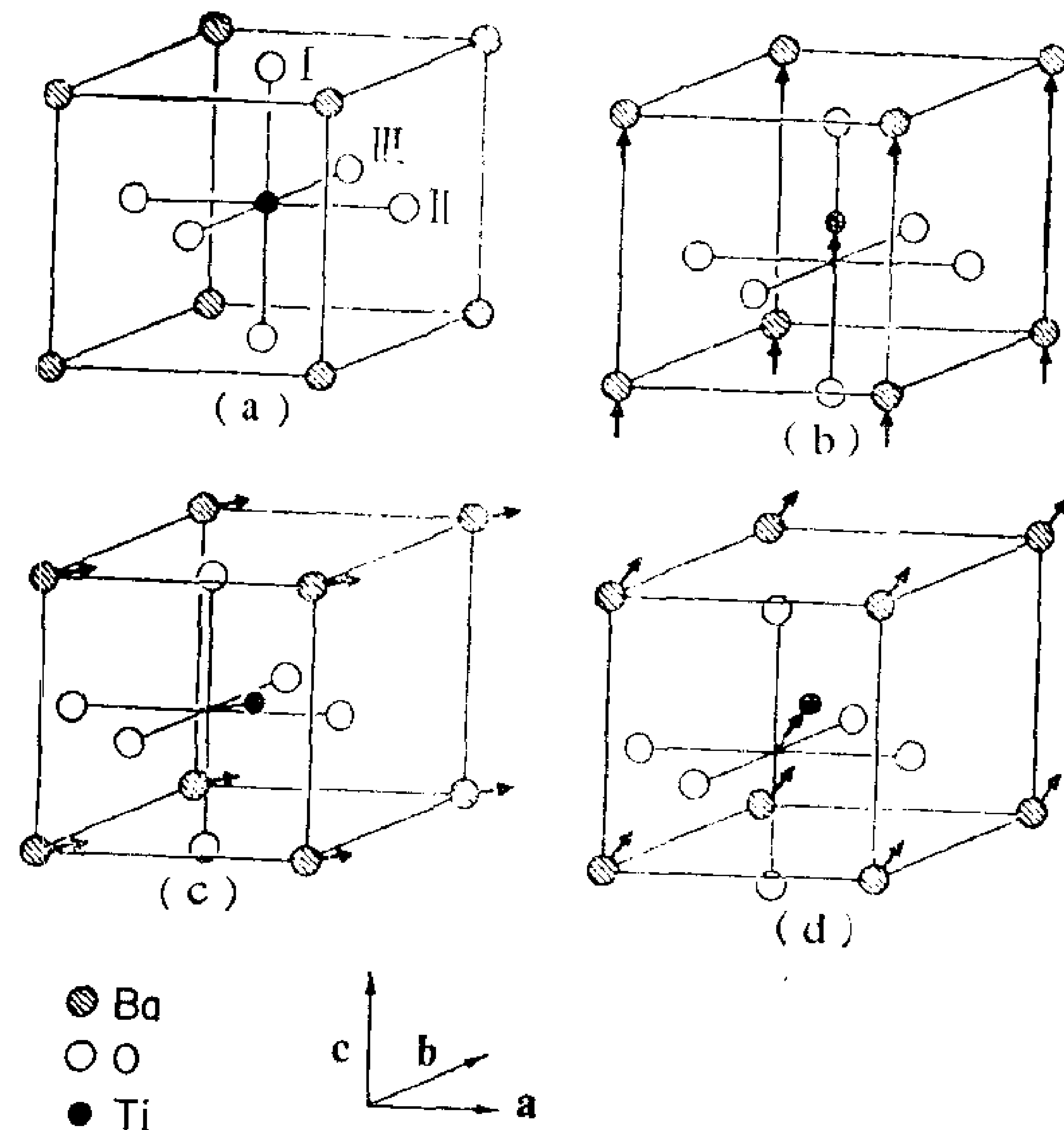


图7-4 钙钛矿结构中阳离子的位移。

相对于氧的框架沿 [001] 方向发生了不同程度的位移。这种结构变化，在图 7-4b 中给出了图解说明。需要指出的是，此种结构变化导致出一个c轴不同于a 和 b 轴的非中心对称结构，因为位移

只发生在原来立方结构的一个 4 次轴方向，这个方向的 4 次轴还存在，但与它垂直的 4 次轴消失了。这意味着，这时的结构是四方的。另外还有一点需要指出的是，原则上说，连续地把位移减小到零，这种结构将变回到立方结构。当然，在位移连续变化时，对称性本身的变化一定是不连续的。这进一步表明，低温相的点群是高温相点群的子群。这种低温相的结构仍然具有初基单胞，并仍然保留有两种镜面，但垂直于[001]的镜面没有了。由此，我们找到低温相的空间群是 $P4mm(C_{4v}^1)$，其中各原子的位置如下：

Ba在1a位置，Ti在1b位置，

O_I在1b位置，O_{II}和O_{III}在 2c 位置。

我们可以看出，$P4mm(C_{4v}^1)$ 的全部对称操作都包含在$Pm3m$ (O_h^1)之中。进一步降温，位移转到[110]方向(图7-4c)。对这个图进行考察，我们发现在[110]方向有 2 次轴，垂直于[001]方向和垂直于 [1$\bar{1}$0] 方向[①] 有镜面。这就是说，点群对称性是 $mm2$ (C_{2v})，属于正交晶系。然而，这时 2 次轴是在面对角线方向。为了表示出正交空间群，应当用包含 2 次轴和镜面的各个轴作单胞轴来构成新的单胞。图 7-5 画出了这种新单胞的轮廓，我们在这里看到，它是一个 C 心单胞，其中 2 次轴平行于新的a_0，镜面垂直于新的 b_0 和 c_0。需要指出，新的 c_0 轴与原来的 c 轴是等价的。因此，空间群是$C2mm(C_{2v}^{14})$。还要指出，由于位移连续减小到零，这种结构又恢复到立方结构，所以，这种空间群点群的全部对称元素都一定包含在$m3m(O_h)$之中，即，它是$m3m(O_h)$的子群。不过要注意，通过位移的连续变化，不可能直接从正交相转变到四方相(不事先经过立方相)，即，在这种情况下，正交相的点群并不是四方相点群的子群。最后，在图7-4d中，我们给出

① 原文为平行于[110]方向，不够确切，已改正。——译者注

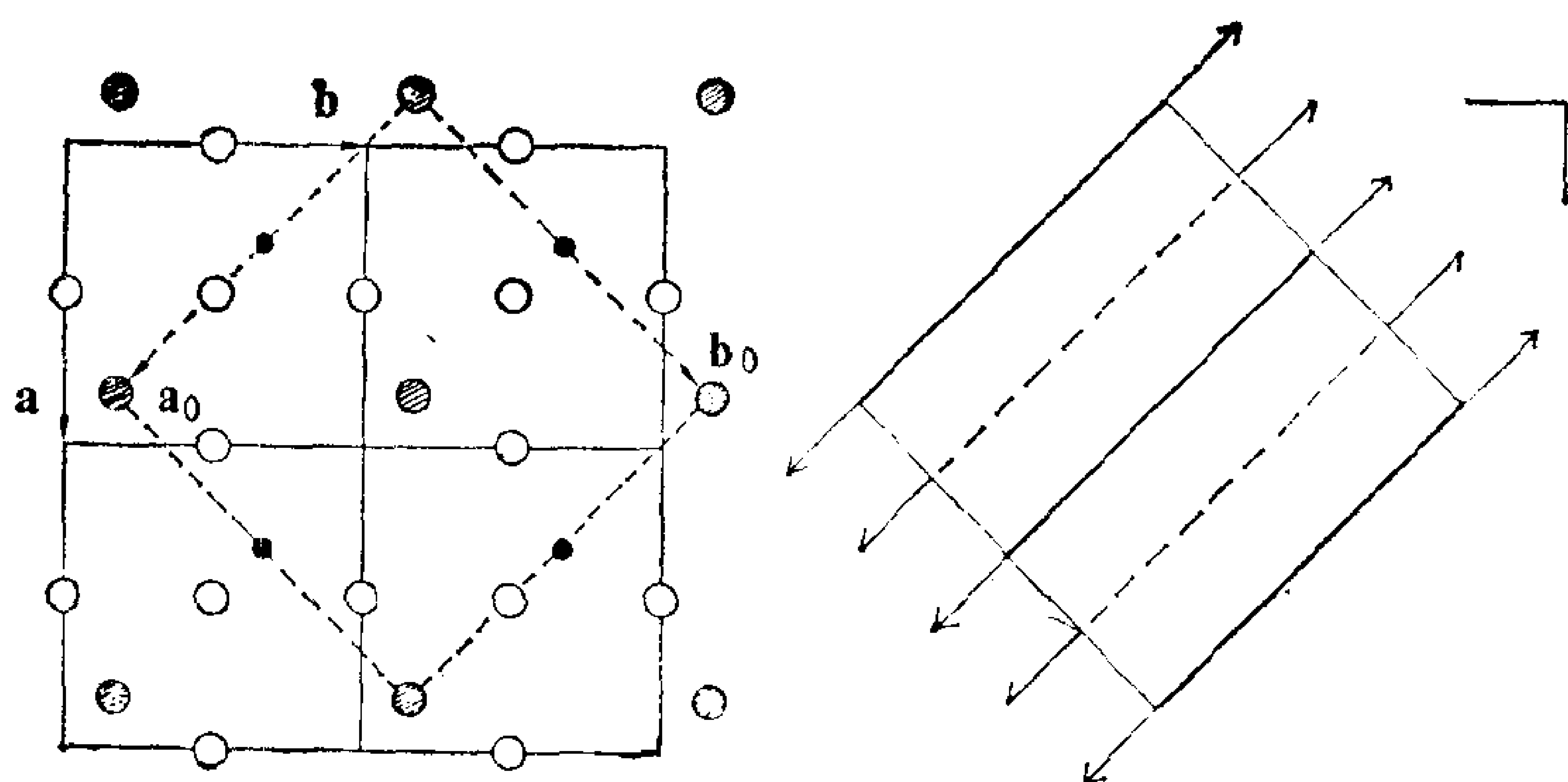


图7-5 钙钛矿结构中的C心单胞。

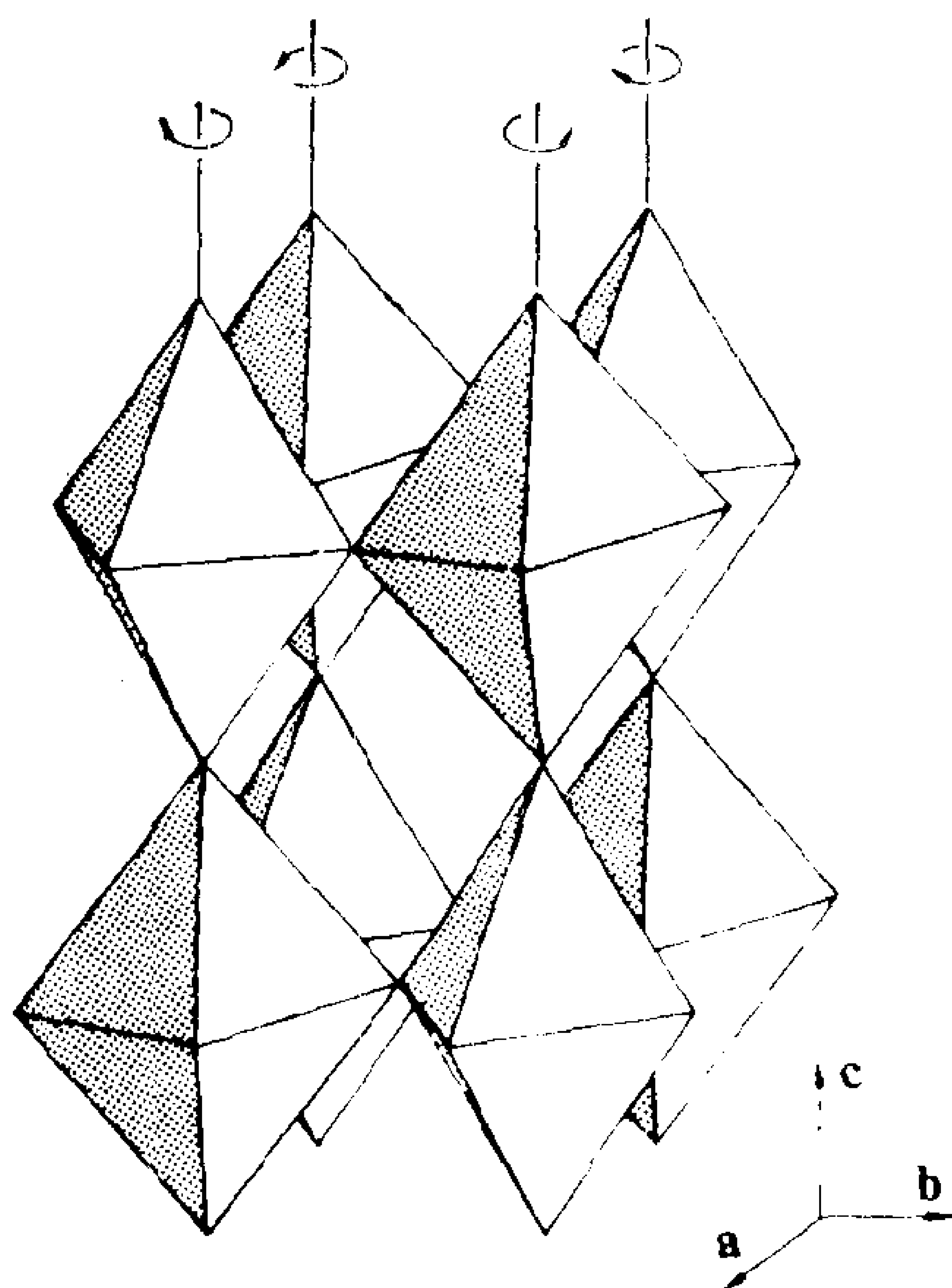


图7-6 钙钛矿结构中可能的扭转.

$BaTiO_3$的最低温相，此时的位移是沿[111]方向。这也是一种点群为立方$m3m(O_h)$子群的结构，实际上，它的空间群是菱形$R3m$。现在，请读者自已对此作出证明。

我们再来简要地讨论一下在$SrTiO_3$中出现的扭转八面体的钙钛矿结构，这里有一个从理想的立方结构到绕c轴有扭转八面体结构的相变。图7-6所示是这种扭转八面体结构。从图上我们看出，这种扭转使单胞轴的长度增大了一倍。由于绕c轴扭转，使这个方向变为唯一的，所以这种结构是四方的。读者一定相信自已能证明这种空间群是$F4/mmc$ (D_{4h}^{18})。还

要指出，通过缓慢地减少八面体扭转，最后能回到理想的立方结构，所以它也一定是立方空间群的子群。只要考查一下 $F4/mmc$ (D_{4h}^{18})的对称操作，就可以证明它们全都包含在$Pm3m$(O_h^1)之内。

7-3 平移群的不可约表示

对于固体科学家而言，群论的一个非常重要方面是使用不可约表示作为哈密顿本征函数的标记。这种标记描述了在群的全部对称操作下本征函数变换的方式，并能给出大量关于简并的信息。下面，我们就来很扼要地回顾一下群的不可约表示的某些重要方面，并把它们应用于平移群T。

现在，我们回到4-1节群的定义上来，并把注意力集中于最终结论上。读者可能还记得，那里曾指出，群元素(a、b、c、…m、n)中的任意两个元素之积一定等于群的另一个元素(即$ab=m$，等等)。这可以很方便地概括为一个乘法表。如果群中有h个元素，那么它就是一个描述所有两个元素相乘的h行乘h列的乘法表。对应于群的所有元素，可以有一组矩阵，我们就说这组矩阵形成一个**群表示**①。这就是说，对于群的全部元素，可以有一组矩阵[$\Gamma(a)$、$\Gamma(b)$、…$\Gamma(m)$、$\Gamma(n)$]与之对应，并且这组矩阵与群的元素有相同的乘法表(按照矩阵乘法)，即

$$\Gamma(a)\Gamma(b)=\Gamma(m),\ \text{如果}ab=m. \qquad (7\text{-}1)$$

群表示的另一个重要性质是，给定一个l维的表示(由h个$l\times l$矩阵组成)，我们总可以通过**相似变换**找到一个等价的表示

$$\Gamma'(a)=S^{-1}\Gamma(a)S. \qquad (7\text{-}2)$$

此处S是l维非奇异矩阵。如果方程(7-1)成立，用方程(7-2)很容易证明$\Gamma'(a)\Gamma'(b)=\Gamma'(m)$。而且，如果给定某一个群的两个

① 实际上，对于一个给定的群，有无穷多个群表示，而每一个群表示是一组矩阵。——译者注

表示$\Gamma_1(i)$、…和$\Gamma_2(i)$、…，我们总可以得到一个新的表示$\Gamma_1(i)+\Gamma_2(i)$，此处$i=1$到h，两个矩阵用算符"+"号相联所代表的是

$$\begin{bmatrix}\Gamma_1(a) & 0\\ 0 & \Gamma_2(a)\end{bmatrix},\ \begin{bmatrix}\Gamma_1(b) & 0\\ 0 & \Gamma_2(b)\end{bmatrix}, \qquad (7\text{-}3)$$

等等。(这里的加号不是通常意义的矩阵相加。)方程(7-3)形式的表示称为方块形表示。这种方块形表示，或者，由方程(7-3)经过方程(7-2)的相似变换而掩盖了方块形的表示，我们称之为**可约表示**。不能变换成方块形的表示则称为**不可约表示**。

正如群的元素可以按6-6节所述分成类一样，矩阵表示也可以分成类。如果群的某些元素属于同一个类，那么，我们可以用方程(7-1)和(7-2)证明，它所对应的矩阵表示也一定属于同一个类。我们还可以由此导出群论中一个很有用的定理，即，对于给定的群，不可约表示的数目等于类的数目。至于如何确定所给定的群的类，几乎在任何一本群论书中都可以找到许多例子，所以，我们不再讨论这个问题。不过，我们要指出，附录8中32种点群表所列出的对称操作已经分成类。在那里，可以看到类的数目与不可约表示的数目是相等的。

现在，我们来考虑平移群，为了方便，我们讨论一个一维点阵。这里，对称操作由$\{1|\mathbf{t}_n\}$给出，其中$\mathbf{t}_n=n\mathbf{a}$。对于这种群，每个操作自成一类，因为

$$\{1|\mathbf{t}_m\}^{-1}\{1|\mathbf{t}_n\}\{1|\mathbf{t}_m\}=\{1|\mathbf{t}_{-m}\}\{1|\mathbf{t}_{n+m}\}=\{1|\mathbf{t}_n\}, \qquad (7\text{-}4)$$

所以，平移群有多少元素就有多少不可约表示。同样为了方便，我们考虑一个具有周期性边界条件的有限点阵。令N等于阵点数，则周期性边界条件可表为

$$\{1|\mathbf{t}_{n+N}\}=\{1|\mathbf{t}_n\}. \qquad (7\text{-}5)$$

现在，由于

$$\{1|\mathbf{t}_n\}=\{1|\mathbf{a}\}^n=\{1|\mathbf{a}\}^{n+N}, \qquad (7\text{-}6)$$

从而我们可以把整个群用一个母元素$\{1|\mathbf{a}\}$表示，而对于这个母元素，有$\{1|\mathbf{a}\}^N=\{1|0\}$。于是，由$\{1|\mathbf{a}\}$产生的群表示可以由1的$N$个根组成，这是因为，这些根与群元素有相同的乘法表。

$$\Gamma\{1|\mathbf{a}\}=[1]^{1/N}=[e^{2\pi im}]^{1/N}=e^{2\pi im/N},\quad m=\text{整数。} \tag{7-7}$$

由于不可约表示只能与类的数目一样多，而现在类的个数是N，所以当m取整数时，其值一定受限制，我们通常是取$0\leqslant m\leqslant N-1$。要写出平移群的全部不可约表示是很容易的，并且，由于它们都是一维的，所以表示和特征标(矩阵表示的对角元素之和)是相同的。表7-1 给出的是导出的特征标表。在表的第一列$\{1|\mathbf{a}\}$下边，对于允许的m值，按照方程(7-7)列出了1的N个根。其余各列

表7-1　　平移群的不可约表示

	$\{1\|\mathbf{a}\}$	$\{1\|\mathbf{a}\}^2$ …	$\{1\|\mathbf{a}\}^{N-1}$	$\{1\|\mathbf{a}\}^N=\{1\|0\}$
$m=0$	1	1	1	1
1	ϵ	ϵ^2	ϵ^{N-1}	$\epsilon^N=1$
2	ϵ^2	ϵ^4	ϵ^{2N-2}	$\epsilon^{2N}=1$
N-1	ϵ^{N-1}	ϵ^{2N-2}		$\epsilon^{2N-N}=1$
其中$[\epsilon=\exp(2\pi_1/N)]$				

$\{1|\mathbf{a}\}^2$等等是第一列的平方等等。最后一列$\{1|\mathbf{a}\}^N=\{1|0\}$，对所有表示都是1。因此，最后一列给出了恒等操作的结果。在多数特征标表中，通常是把它放在第一列。这里要指出，数字m就是不可约表示的标记。

对于三维点阵，由于在三个方向上都有平移，所以合成的不可约表示就是一维表示的直接乘积。于是，注意到$\{1|\mathbf{a}\}^n=\{1|n\mathbf{a}\}$，我们就可以分别写出一维和三维的第$m$个不可约表示为：

$$\Gamma_m\{1|n\mathbf{a}\}=e^{i2\pi mn/N}, \tag{7-8a}$$

和

$$\Gamma_{m_1,m_2,m_3}\{1|\mathbf{t}_n\}=e^{i2\pi m_1n_1/N_1}e^{i2\pi m_2n_2/N_2}e^{i2\pi m_3n_3/N_3},$$

(7-8b)

其中N_i是某一个方向上的阵点数.

如果引入倒易空间和布里渊区概念，我们可以对方程(7-8)给出一个重要而简单的几何解释. 倒易点阵矢量$\mathbf{a}^*$、$\mathbf{b}^*$、$\mathbf{c}^*$，可以根据正空间点阵矢量$\mathbf{a}$、$\mathbf{b}$、$\mathbf{c}$定义为：

$$\mathbf{a}^* = 2\pi\mathbf{b}\times\mathbf{c}/\mathbf{a}\cdot(\mathbf{b}\times\mathbf{c}),$$
$$\mathbf{b}^* = 2\pi\mathbf{c}\times\mathbf{a}/\mathbf{b}\cdot(\mathbf{c}\times\mathbf{a}),$$
$$\mathbf{c}^* = 2\pi\mathbf{a}\times\mathbf{b}/\mathbf{c}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b}). \qquad (7\text{-}9)$$

由这些方程可以导出以下结果：

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^* = \mathbf{b}\cdot\mathbf{b}^* = \mathbf{c}\cdot\mathbf{c}^* = 2\pi,$$

和
$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}^* = \mathbf{b}\cdot\mathbf{c}^* = \mathbf{c}\cdot\mathbf{a}^* = 0. \qquad (7\text{-}10)$$

这里要特别指出，根据方程(7-10)，一个正点阵轴总有两个倒易轴与它垂直. 而且，如果正点阵是由正交矢量组成(正交、四方或立方晶系)，那么，各个倒易轴都与它们对应的正点阵轴平行，大小是

$$|\mathbf{a}^*| = 2\pi/a,\quad |\mathbf{b}^*| = 2\pi/b,\quad |\mathbf{c}^*| = 2\pi/c. \qquad (7\text{-}11)$$

于是，我们可以定义一个倒易空间点阵，其中**倒易点阵矢量**$\mathbf{K}_n$是

$$\mathbf{K}_n = n_1\mathbf{a}^* + n_2\mathbf{b}^* + n_3\mathbf{c}^*,\qquad n_i = \text{任意整数}. \qquad (7\text{-}12)$$

图7-7所示是由方程(7-12)定义的一个二维矩形点阵(大圆点). **倒易空间**或**倒易点阵空间**就是由这些点定义的空间. 在这个空间内部，我们可以定义一组矢量

$$\mathbf{k} = p_1\mathbf{a}^* + p_2\mathbf{b}^* + p_3\mathbf{c}^*. \qquad (7\text{-}13)$$

这个方程看上去好象就是方程(7-12)，但一般来说，$|p_i|$要比1小得多. 正因为p_i很小，于是我们发现，各个$\mathbf{k}$的端点在倒易空间中形成一个密度很高的点阵. 至于方程(7-13)$\mathbf{k}$值的确定，可以由方程(7-8)消去m_i得到. 为了消去m_i，我们注意到有

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_n = p_1n_1\mathbf{a}\cdot\mathbf{a}^* + \cdots = 2\pi p_1n_1 + \cdots. \qquad (7\text{-}14)$$

现在，如果我们令$p_i=-m_i/N_i$，那么对m_i的限制就变为对p_i的限制，即

$$0\leqslant -p_i\leqslant (N-1)/N_i. \tag{7-15}$$

如上所述，这就要求$|p_i|$小于1．于是k就代替m成为**不可约表示的标记**．由此给出第k个不可约表示为：

$$\Gamma(\mathbf{k};\{1|\mathbf{t}_n\})=e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_n}. \tag{7-16}$$

对于10×10个单胞组成的二维点阵，图7-7所示是其倒易空间中k的允许值．在实际晶体中，由于单胞数目非常多，所以点的密度非常高．另外，由于

$$e^{-i\mathbf{K}_s\cdot\mathbf{t}_n}=e^{-i(s_1n_1\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a}+\cdots)}=e^{-i2\pi(s_1n_1+\cdots)}=1, \tag{7-17}$$

所以，倒易空间k的允许值可以画在另一种更方便的初基单胞内，即用打撇的数字标记的初基单胞内，如图7-7所示．如果将图上所示空间的不同部分，分别减去K＝a*、b*或a*＋b*，我们就得到这种新的单胞．这是因为，方程(7-17)已指出，在方程(7-16)所示的不可约表示中把k加上K是没有差别的．这种新得到的倒易空间中的单胞，就是惯用的**第一布里渊区**，它对称地围绕着一个倒易阵点．一般情况下，可以在倒易空间中按照维格纳-赛兹作图法得到第一布里渊区的图形．不过，我们要认识到这主要是作图的方便．就布里渊区本身来说，它只是倒易空间的一个单胞，

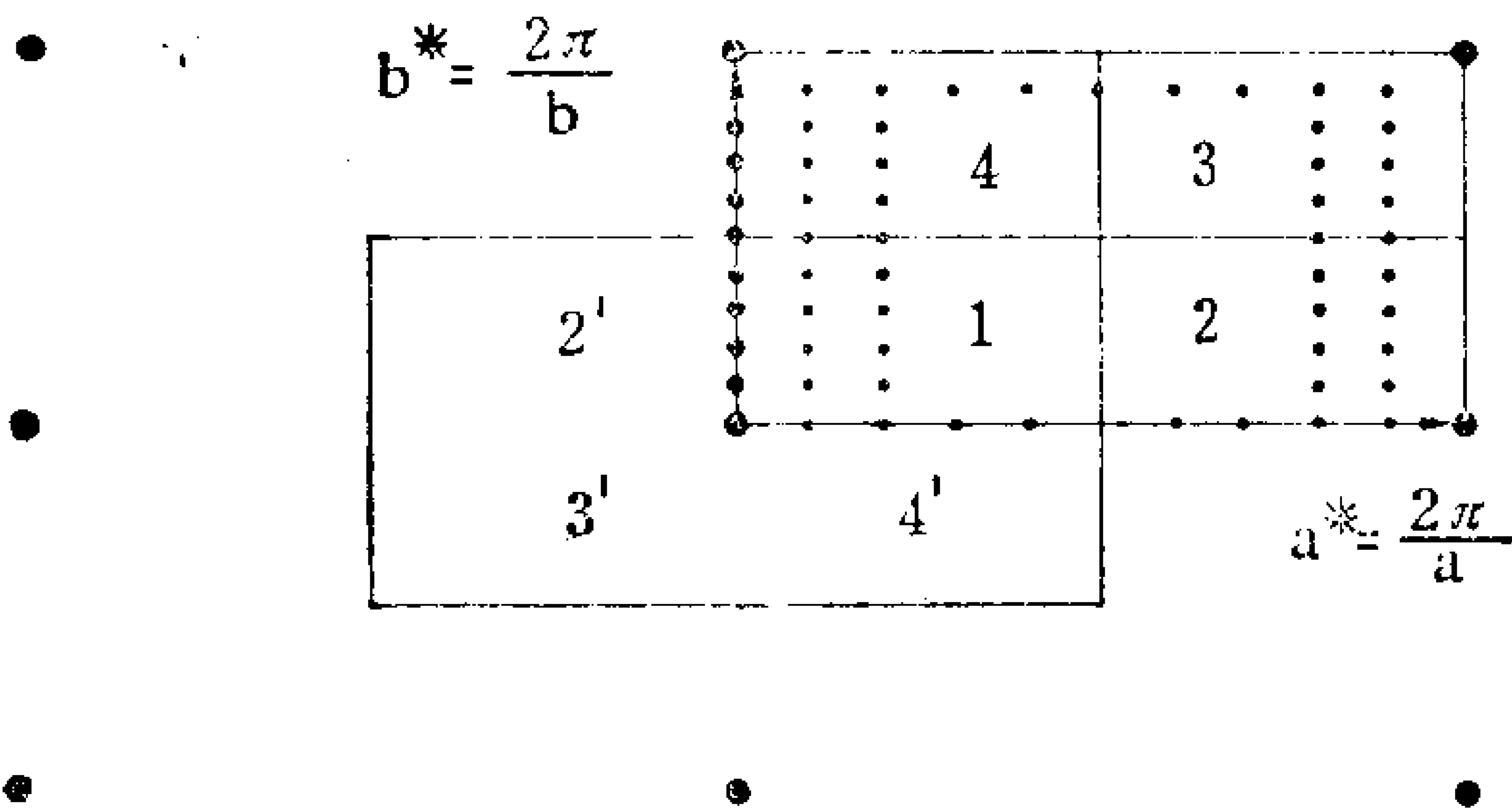


图7-7　大圆点表示2维倒易点阵，小圆点表示可能的k矢量端点

因此原则上说可以任意选取．但维格纳-赛兹作图法，既保证了所得到的倒易空间单胞是初基的（只含一个倒易阵点），同时，也具体展示了此种布拉菲点阵的最高对称性．如果以布里渊区为基础进行计算，无疑这是很方便的．

因此，布里渊区包含了标记平移群不可约表示的k的各种允许值．这些允许值被限制在$-a^*/2$到$a^*/2$，等等的范围之内．于是，由前面方程(7-15)给出的对$p_i=-m_i/N_i$的限制，现在就变为

$$-\frac{1}{2}\leqslant -p_i\leqslant +\frac{1}{2}. \tag{7-18}$$

由方程(7-18)定义的单胞和方程(7-15)定义的单胞相比，其中允许值稍多一些．多余的一些取值出现在单胞边界上，但这并不造成什么困难，因为它们彼此相差一个倒易矢量，而按照方程(7-17)，可以把它们看成是相同的．

如果考虑固体中电子的波动方程，我们可以指出，平移群不可约表示的标记k是有物理内容的，它就是在晶体中传播的波的波矢量（$|\mathbf{k}|$①$=2\pi/\lambda$）．可以很容易证明，端点在布里渊区边界上的波矢量对应于满足布拉格反射定律的波，所以这种波除了散射之外是不会在晶体中传播的．

对于某个给定的波矢量k，具有平移对称性的哈密顿本征函数只能按第k个不可约表示进行变换，即k是这个本征函数的标记．实际上，不仅在平移群对称操作下，而且在空间群的**全部**操作下，哈密顿量也总是变换为它本身．因此，代表本征函数变换性质的标记，除了包含有一定的k之外，还应该包含有空间群商群的特定不可约表示的标记，而这种空间群商群是对于给定的k所取的

① 原文误为k，已改正．——译者注

关于平移群的商群(关于k群或小群，参阅后面的讨论)。

7-4 K≠0的表示

当讨论k = 0的群论问题时，我们可以利用与点群G_p同形的商群G/T。因此，在进行此种分析时，我们可以采用与点群相同的表示。不过，如果k≠0，问题就会变得比较复杂。这里，我们概括地介绍一下某些结论。

处理k≠0问题有两种不同的方案。其中较早的一种是由Herring根据商群$G_{\mathbf{k}}/T_{\mathbf{k}}$的结构提出的方案。此处，$G_{\mathbf{k}}$是空间群$G$的子群，其中包括k不变或通过加一个倒易矢量使k改变的全部元素$\{R|\mathbf{t}_n+\tau\}$，这里$\mathbf{t}_n$是晶体的点阵平移矢量，τ是非点式平移矢量。$G_{\mathbf{k}}$就称为**k群**或**小群**(little group)。$T_{\mathbf{k}}$是点阵平移在$\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})=1$条件下的子群。由于我们仅只"分出去"一部分平移，即我们仅只忽略了那些对应于$\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})=-1$的平移，所以得到的商群仍然是很大的。

第二种比较近期的处理方案是**扩展(射影或投影)表示**(multiplier representation)法，这种方法首先由Lyubarskii引入处理固体物理问题，后来又由Maradudin and Vosko应用于简正模分析。这种方法使我们能够通过最多有h个元素的小群来讨论非零k问题。由此，可以得到一组完备的关于不可约扩展表示的表，很大程度上与点群表示的处理方法相同。(事实上，Kovalev的表就是不可约扩展表示的表。)由于第二种方法比较方便，所以，我们将只限于讨论扩展表示。不过，我们在这里将只作概略的介绍，因为更详细的讨论可以在Lyubarskii的书中找到。

如前所述，我们用G代表空间群，令Γ是G中全部平移所组成的子群T的表示。于是，Γ可以分解成以波矢量k为特征的T的许多个一维表示。属于Γ而表征T表示的这一组矢量$\mathbf{k}_1$、$\mathbf{k}_2$、……的

集合，称为**表示星**，(star of the representation)，并且可以证明它相对于G的元素是不变的．这意味着，表示星中每一个矢量在G的任一元素作用下，都将变换成这个表示星中的另一个矢量．

现在，我们来考虑上面定义的G的子群$G_{\mathbf{k}}$，即矢量$\mathbf{k}$的群．$G_{\mathbf{k}}$的表示被称为**小表示**(small representation)，表为$\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})$．可以证明，矢量$\mathbf{k}$和表示$\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})$唯一地决定表示$\Gamma$．而且，如果$\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})$是单一的，则$\Gamma$也是单一的；如果$\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})$是不可约的，则$\Gamma$也是不可约的；反之也是如此．

我们来比较详细地考察一下表示$\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})$．前已指出，群$G_{\mathbf{k}}$的任一元素可以表为$\{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\}$．我们还可以定义一个群$\overline{G}_{\mathbf{k}}$，这个群由所有的元素$R$组成，我们称它为**波矢k的点群**或**小共协群**(little co-group)．对于点群$\overline{G}_{\mathbf{k}}$的每一个元素$R$，对应地有一个由下式定义的算符$T(\mathbf{k};\ R)$：

$$T(\mathbf{k};\ R)=\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau})}. \tag{7-19}$$

如果不考虑每一个元素R对应于群$G_{\mathbf{k}}$中无限多个不同操作这一事实，那么，这个定义是唯一的．因此，我们看到矩阵算符$T(\mathbf{k};R)$完全决定了表示$\Gamma(\mathbf{k};\ \{R|\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}\})$．$\mathbf{k}$的点群$\overline{G}_{\mathbf{k}}$的元素和矩阵$T(\mathbf{k};\ R)$之间有一一对应关系．然而，矩阵$T(\mathbf{k};\ R)$在一般情况下不能提供一个通常意义的$\overline{G}_{\mathbf{k}}$的表示．为了说明这个问题，我们来考虑包含在群$G_{\mathbf{k}}$中的两个操作$\{R_1|\mathbf{t}_{(1)}\}$和$\{R_2|\mathbf{t}_{(2)}\}$，此处为了简单起见，我们令$\mathbf{t}_{(1)}=\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}_1$，$\mathbf{t}_{(2)}=\mathbf{t}_n+\boldsymbol{\tau}_2$．我们有

$$\{R_1|\mathbf{t}_{(1)}\}\{R_2|\mathbf{t}_{(2)}\}=\{R_1R_2|\mathbf{t}_{(1)}+R_1\mathbf{t}_{(2)}\}. \tag{7-20}$$

利用方程(7-19)，于是我们得到

$$T(\mathbf{k};\ R_1R_2)=\Gamma(\mathbf{k};\ \{R_1|\mathbf{t}_{(1)}\}\{R_2|\mathbf{t}_{(2)}\})e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{t}_{(1)}+R_1\mathbf{t}_{(2)})}. \tag{7-21a}$$

现在，我们看方程(7-21a)中的$\mathbf{k}\cdot R_1\mathbf{t}_{(2)}$项．在图7-8$a$中我们指出了这一项的含意．首先，算符$R_1$把$\mathbf{t}_{(2)}$按**反时针方向**转过$\psi$角，变成大小相同的新矢量$\mathbf{t}'_{(2)}$．然后，作它和$\mathbf{k}$的标积，于是$\mathbf{k}$经过$\theta$角投影到$\mathbf{t}'_{(2)}$上，得到长度$OA$．在图7-8b中，我们给出了$R^{-1}\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_{(2)}$的等价图．这里，$R^{-1}$把矢量$\mathbf{k}$按 **顺时针方向** 转过$\psi$角变成矢量

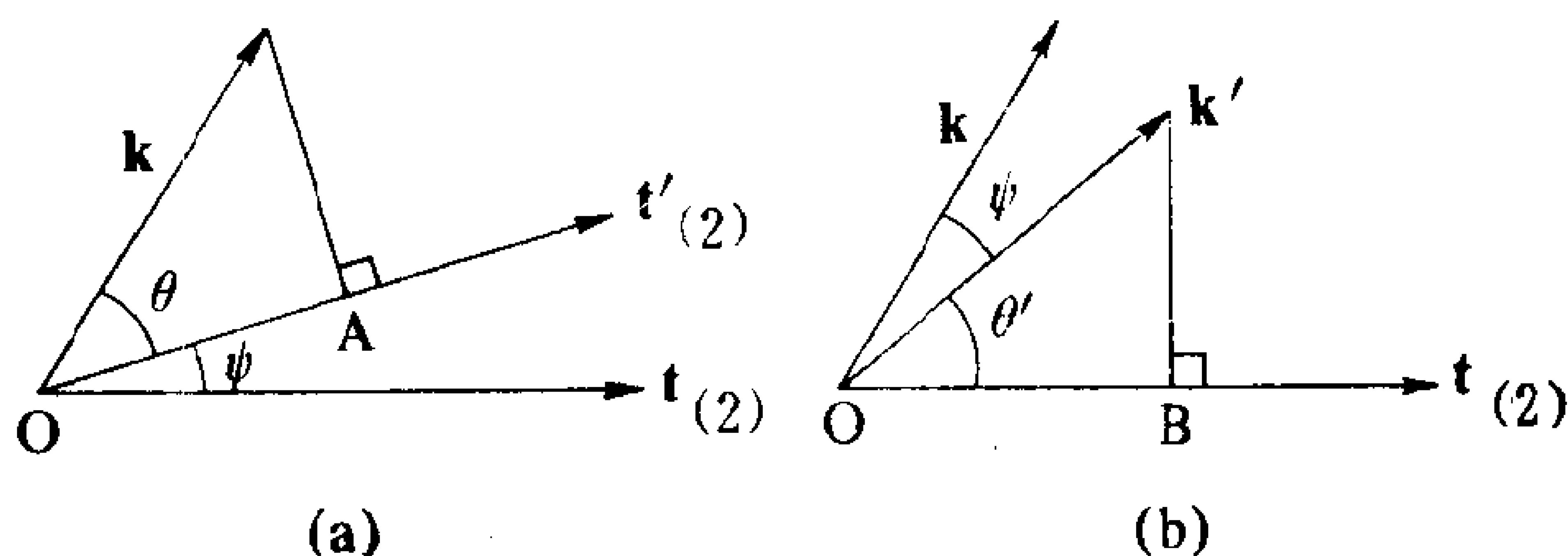


图7-8　关于$\mathbf{k}\cdot R_1\mathbf{t}_{(2)}$和$R^{-1}\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_{(2)}$的图解．

$\mathbf{k}'$，然后它又经过θ'角投影得到长度OB．因为在两个图上$\mathbf{k}$和$\mathbf{t}_{(2)}$之间的夹角相同，即$\theta+\psi=\theta'+\psi$，所以$\theta=\theta'$．这说明$\mathbf{k}\cdot R_1\mathbf{t}_{(2)}$与$R_1^{-1}\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_{(2)}$等价．所以，我们可以写成

$$
\begin{aligned}
T(\mathbf{k};\ R_1R_2) &= \Gamma(\mathbf{k};\ \{R_1|\mathbf{t}_{(1)}\})\\
&\cdot\Gamma(\mathbf{k};\ \{R_2(\mathbf{t}_{(2)})\})e^{[-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_{(1)}-iR_1^{-1}\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}_{(2)}]}\\
&= T(\mathbf{k};\ R_1)T(\mathbf{k};\ R_2)e^{i(\mathbf{k}-R_1^{-1}\mathbf{k})\cdot\mathbf{t}_{(2)}}. \qquad (7\text{-}21b)
\end{aligned}
$$

根据$G_{\mathbf{k}}$的定义，元素R_1^{-1}既可能不改变$\mathbf{k}$，也可能在$\mathbf{k}$上加上一个倒易点阵矢量$\mathbf{k}$把$\mathbf{k}$变换成一个等价的矢量，即

$$R_1^{-1}\mathbf{k}=\mathbf{k}+\mathbf{k}, \qquad (7\text{-}22)$$

因此，

$$T(\mathbf{k};\ R_1R_2)=T(\mathbf{k};\ R_1)T(\mathbf{k};\ R_2)e^{-i\mathbf{k}\cdot\tau_2}, \qquad (7\text{-}23)$$

此处，我们利用了$\mathbf{K}\cdot\mathbf{t}_n=2\pi\times$整数这一结果．上式中，$\phi(\mathbf{k};R_1,R_2)=e^{-i\mathbf{K}\cdot\tau_2}$称为**扩展因子**(Multiplier)，而矩阵$T(\mathbf{k};\ R)$则对波矢量$\mathbf{k}$的点群$G_{\mathbf{k}}$给出了**单一扩展表示**．根据方程(7-19)，$G_{\mathbf{k}}$的

每一个不可约表示都对应于一个维数相同的点群 G_k的不可约扩展表示$\hat{\tau}^i$. 这里要指出，如果k在布里渊区之内，那么倒易点阵矢量K恒等于零，所以扩展因子等于1. 对于点式空间群，扩展因子也总是等于1. 因此，对于这两种情况，矩阵T(k; R)给出了点群$\overline{G_k}$的一般表示. 只有对于非点式空间群的晶体，当k在布里渊区边界上时，T(k; R)才可能给出与一般表示不同的$\overline{G_k}$的表示(然而并不是必然不同).

现在，我们来解决如何计算$\overline{G_k}$的不可约扩展表示$\hat{\tau}^i$问题. 为了说清楚这个问题，最容易的方法是用具体例子. 我们来考虑空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$(第一种定向)，以及由(0, $b^*/2$, $c^*/2$)给出的波矢k. 图7-9所示是初基单斜晶体的布里渊区，其中C是波矢k的端点. 如果考察一下倒易空间中这一点周围环境的对称性，我

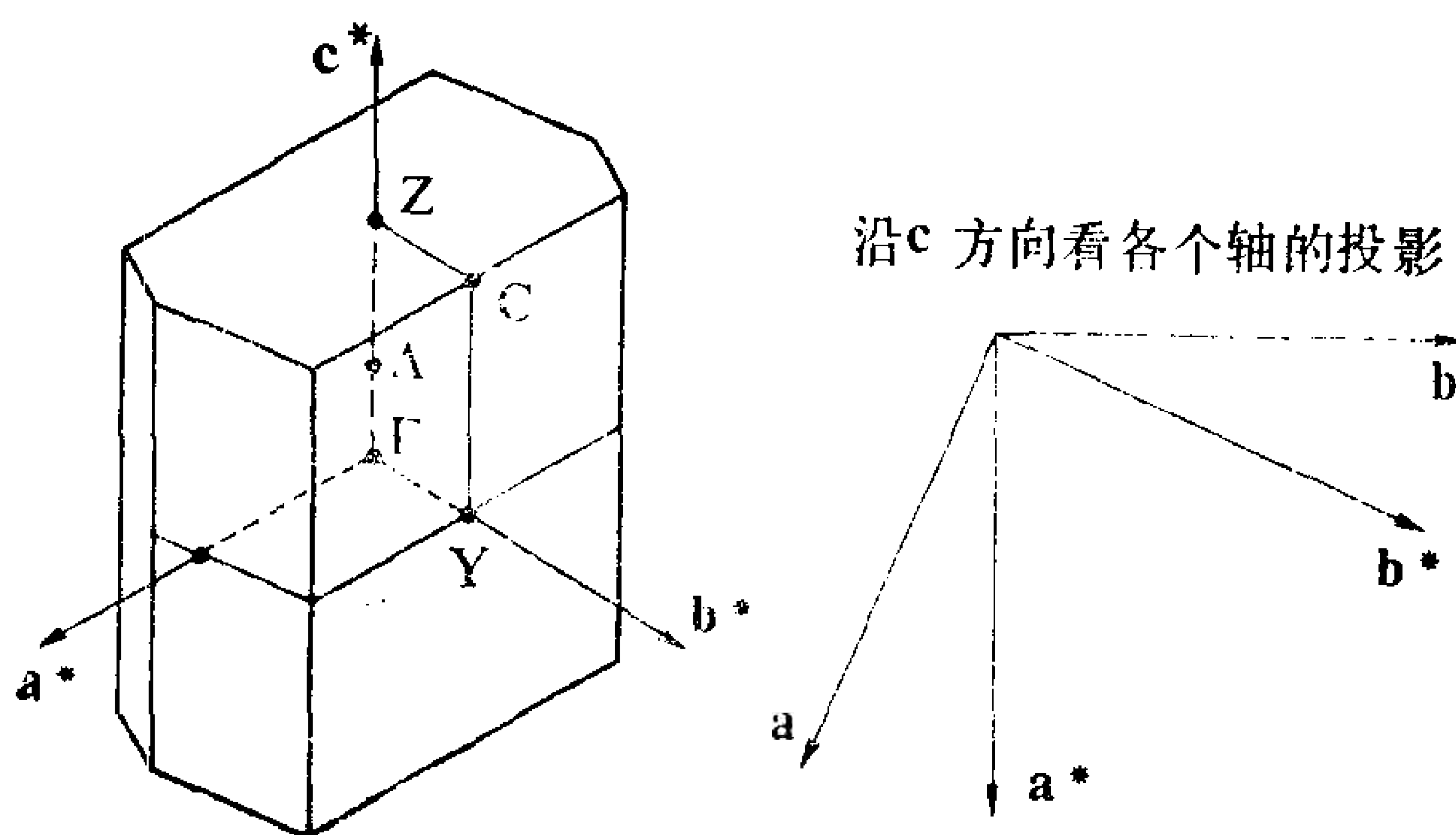


图7-9 初基单斜晶体的布里渊区.

们很容易确定这一波矢的点群G_k是$2/m(C_{2h})$，它所具有的对称元素是{1, 2[0 0 1], $\bar{1}$, m[0 0 1]}. 我们在下一节将会看到，与此对应的G的元素是{1|0}、{2[0 0 1]|τ(0, 0, $\frac{1}{2}$)}、{$\bar{1}$|τ(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)}、{m[00 1]| τ (0, $\frac{1}{2}$, 0)}. 在这里，我们已经忽略了无限多个平移t_n，因为方程(7-23)表明它们并没有出现在扩展因

子之中．现在我们利用群所具有的关系

$$R_p R_q = R_r, \tag{7-24}$$

于是，从方程(7-23)就可以得到

$$T(\mathbf{k};\ R_r) = T(\mathbf{k};\ R_p)T(\mathbf{k};\ R_q)e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{R}_p^{-1}\mathbf{k})\cdot\tau_q}. \tag{7-25}$$

因此，对于不可约表示有

$$\Gamma^i(r) = \Gamma^i(p)\Gamma^i(q)e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{R}_p^{-1}\mathbf{k})\cdot\tau_q}$$

$$= \Gamma^i(p)\Gamma^i(q)\phi(\mathbf{k};\ R_p,\ R_q), \tag{7-26}$$

其中$\Gamma^i(p)$表示的是第i个不可约表示Γ^i中R_p操作矩阵，$\Gamma^i(q)$和$\Gamma^i(r)$有同样含意．对于操作的每一个组合，我们可以从扩展因子$\phi(\mathbf{k};\ R_p,\ R_q)$的组合着手．例如，对于$\{\bar{1}|\tau(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2})\}$和$\{m|\tau(0,\ \frac{1}{2},\ 0)\}$的组合，为了方便我们把这些操作的旋转部分表为$R_3$和$R_4$，于是我们得到

$$\phi(\mathbf{k};\ R_3, R_4) = e^{i[\mathbf{k}-(\bar{1})^{-1}\mathbf{k}]\cdot\tau(0,\ \frac{1}{2},0)}$$

$$= e^{i2\mathbf{k}\cdot\tau(0,\frac{1}{2},0)}$$

$$= e^{i2(\mathbf{b}^*/2+\mathbf{c}^*/2)\cdot\mathbf{b}/2}$$

$$= -1. \tag{7-27}$$

在表7-2中我们列出了关于此种k值的全部扩展因子，以及$\Gamma^i(p)\Gamma^i(q)$的乘法表．因为点群$\overline{G}_\mathbf{k}$是$2/m(C_{2h})$，并且维数的平方和一定等于群中元素的数目，所以它将有四个一维表示，或者只有一个二维表示．但我们看到有

$$\Gamma^i(p)\Gamma^i(q) = \Gamma^i(q)\Gamma^i(p), \tag{7-28}$$

所以它的表示一定是一维的，不可约扩展表示的表(表7-2)很容易根据乘法表直接观察得到．

现在，我们再来考虑$\mathbf{k}=(0,\ 0,\ c^*/2)$的情况．此时，$Z$点的

点群$\overline{G}_k$也是$2/m(C_{2h})$。表7-3列出了扩展因子中$\phi(\mathbf{k};\ R_p,\ R_q)$①以及对应的乘法表。此时，我们看到有

$$\hat{\tau}^i(3)\hat{\tau}^i(4) = -\hat{\tau}^i(4)\hat{\tau}^i(3), \qquad (7\text{-}29)$$

于是，对于此时的$\overline{G}_k$，只有单个的 2 维表示是可能的。我们可以按以下方法导出这个表示。考虑把这个表示分解成子群$2(C_2)$的

表7-2 (a) 空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$中$k=(0,\ b^*/2,\ c^*/2)$点上关于操作$R_1=\{1|0\}$、$R_2=\{2|\tau(0,\ 0,\ 1/2)\}$、$R_3=\{\bar{1}|\tau(0,\ 1/2,\ 1/2)\}$、$R_4=\{m|\tau(0,\ 1/2,\ 0)\}$的扩展因子$\phi(k;\ R_i,\ R_j)$，(b) 不可约表示的乘法表和特征标表。

(a)

$\phi(kiR_iR_j)$	R_1	R_2	R_3	R_4
R_1	1	1	1	1
R_2	1	1	-1	-1
R_3	1	-1	1	-1
R_4	1	-1	-1	1

(b)

	$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(3)$	$\hat{\tau}^i(4)$
$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(3)$	$\hat{\tau}^i(4)$
$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(1)$	$-\hat{\tau}^i(4)$	$-\hat{\tau}^i(3)$
$\hat{\tau}^i(3)$	$\hat{\tau}^i(3)$	$-\hat{\tau}^i(4)$	$\hat{\tau}^i(1)$	$-\hat{\tau}^i(2)$
$\hat{\tau}^i(4)$	$\hat{\tau}^i(4)$	$-\hat{\tau}^i(3)$	$-\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(1)$

(c)

	$\{1\|0\}$	$\{2\|0\}$	$\{\bar{1}\|0\}$	$\{m\|0\}$
$\hat{\tau}^1$	1	1	1	-1
$\hat{\tau}^2$	1	1	-1	1
$\hat{\tau}^3$	1	-1	1	1
$\hat{\tau}^4$	1	-1	-1	-1

① 原文误为$\phi(R_p,\ R_q)$，已改正。——译者注。

一维表示．为了实现这样的分解，操作$\{2[0\,0\,1]|0\}$的矩阵$\hat{\Gamma}^i(2)$一定等于下列矩阵之一：

$$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}、\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}、\begin{pmatrix}-1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}, \tag{7-30}$$

因为对角元素一定由点群$2(C_2)$中$\{2|0\}$操作的特征标组成．然而，由于后两个矩阵同所有矩阵都可以对易，所以要把它们排除掉．于是

$$\hat{\Gamma}^i(2)=\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix} \tag{7-31}$$

现在，我们令

$$\hat{\Gamma}^i(3)=\begin{pmatrix}a & b\\c & d\end{pmatrix}. \tag{7-32}$$

由表7-3，我们发现有

$$\hat{\Gamma}^i(2)\hat{\Gamma}^i(3)=-\hat{\Gamma}^i(3)\hat{\Gamma}^i(2), \tag{7-33}$$

所以

$$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a & b\\c & d\end{pmatrix}=-\begin{pmatrix}a & b\\c & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}, \tag{7-34}$$

或

$$\begin{pmatrix}a & b\\-c & -d\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-a & b\\-c & d\end{pmatrix} \tag{7-35}$$

由此，我们求得$a=0$，$d=0$．另外，还发现有

$$\hat{\Gamma}^i(3)\hat{\Gamma}^i(3)=-\hat{\Gamma}^i(1), \tag{7-36}$$

或

$$\begin{pmatrix}0 & b\\c & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & b\\c & 0\end{pmatrix}=-\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}, \tag{7-37}$$

由此得到$bc=-1$．我们任意令$b=1$，$c=-1$，从而有

$$\hat{\Gamma}^i(3)=\begin{pmatrix}0 & 1\\-1 & 0\end{pmatrix}. \tag{7-38}$$

表7-3　　与前表相同，但k＝(0，0，$C^*/2$)

(a)

$\phi(k;R_iR_j)$	R_1	R_2	R_3	R_4
R_1	1	1	1	1
R_2	1	1	1	1
R_3	1	-1	-1	1
R_4	1	-1	-1	1

(b)

	$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(3)$	$\hat{\tau}^i(4)$
$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(3)$	$\hat{\tau}^i(4)$
$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(4)$	$\hat{\tau}^i(3)$
$\hat{\tau}^i(3)$	$\hat{\tau}^i(3)$	$-\hat{\tau}^i(4)$	$-\hat{\tau}^i(1)$	$\hat{\tau}^i(2)$
$\hat{\tau}^i(4)$	$\hat{\tau}^i(4)$	$-\hat{\tau}^i(3)$	$-\hat{\tau}^i(2)$	$\hat{\tau}^i(1)$

(c)

	$\{1\|0\}$	$\{2\|0\}$	$\{1\|0\}$	$\{m\|0\}$
$\hat{\tau}^1$	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & 1\\-1 & 0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}$

现在，要求出$\hat{\tau}^i(4)$就是一个简单问题了，求得的表示如表7-3所示．因为在这种情况下只有一种表示，所以指标i只有一个值1．需要指出，我们的结果表明Z有二重简并．这是非点式空间群布里渊区边界上特殊点Z的必然结果，并且由于这个原因使不同的谱线之间发生“粘贴”现象，例如电子能带或简正模在这一特定k值上发生的现象．

按照这里描述的方法求得的不可约扩展表示的表与Kovalev表中的结果完全相同，所以原则上说，读者自己现在应能推导出任何这样的表．

7-5 简正模分析

在这一节中，我们将要叙述的是，在学习了有关空间群和不可约表示的知识之后，我们如何应用这些知识来研究在结晶固体中传播的振动波或声子对称性问题．在这里，我们不准备作十分详细的讨论，因为在许多关于群论的文献和书籍中都可以找到很详细的讨论．

我们将从十分普遍的问题，即$\mathbf{k}\approx 0$振动的简正模分析开始讨论，然后再概要地讨论$\mathbf{k}\neq 0$的简正模．我们早就说过，后一个课题在文献中很少讨论，即使有一些讨论，也常常因为用了大量数学反而使人感到含糊不清．我们打算采用一种很简单的方法讨论这一课题，当然，这既不严格也不完全．然而，我们希望这里的讨论能有助于读者更好地理解与此有关的文献．

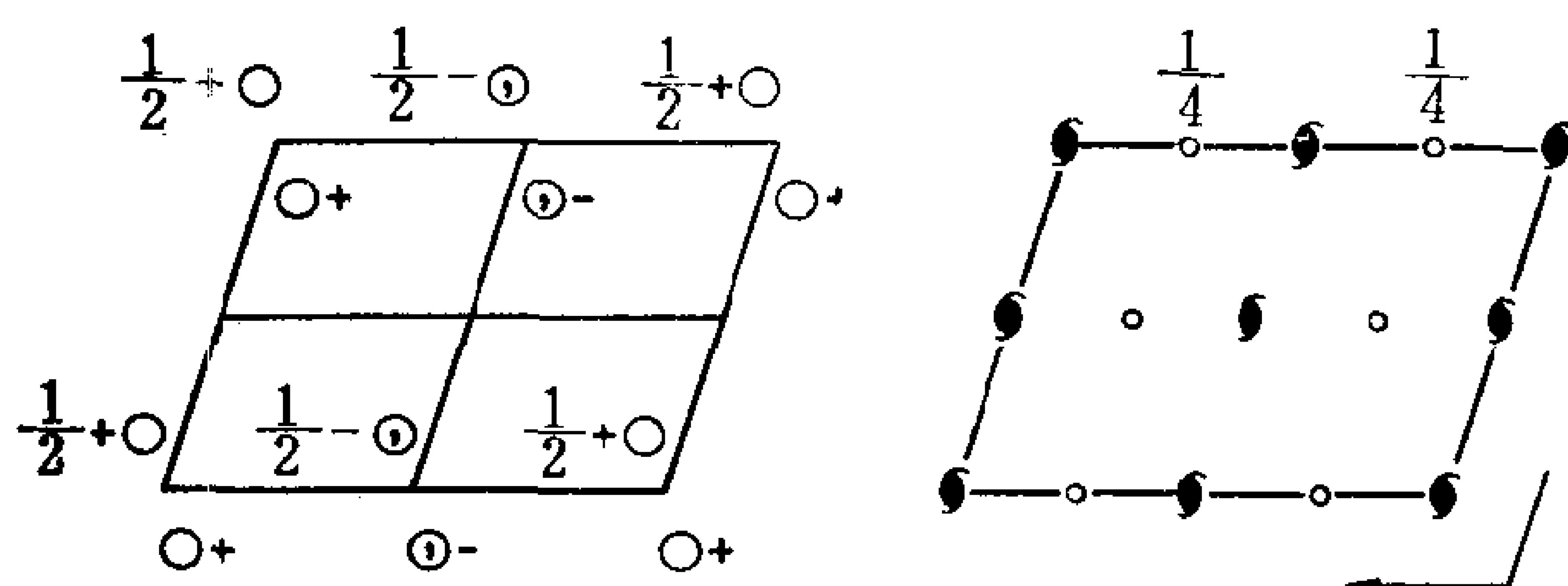
7-5a $\mathbf{k}\approx 0$ 点阵振动 固体中 $\mathbf{k}\approx 0$ 的波有很长的波长$\left(|\mathbf{k}|=\dfrac{2\pi}{\lambda}\right)$，因此可以直接与入射光耦合．这种耦合可以用来确定振动的简正模，因为它表明适当波长的光可以被吸收（在红外区），也可以受到非弹性散射（拉曼散射）．在实验室里很容易完成这两种过程的光谱分析，从而求出简正模的波数和频率．这些简正模的分析工作通常是用标准的群论方法．在文献中已经对此有广泛讨论，特别是关于孤立分子的讨论．

对于某个分子来说，其对称群也就是分子的点群．从这一事实出发，我们可以对分子的分析工作作一个十分简单的总结．如果分子有p个原子，那么，因为在三维空间中每个原子有三个振动自由度，所以有$3p$个振动简正模．这$3p$个简正模可以用p个原子的任意位移来描述．我们给每一个原子附加上一个坐标系，它的三个轴为x、y、z．于是，我们总共有$3p$个坐标x_1，y_1，z_1；x_2，

y_2, z_2; …; x_p, y_p, z_p. 现在我们一定要问，这$3p$个坐标在分子点群的全部对称操作之下如何相互变换. 对于每一个对称操作，我们得到的是一个描述此种变换的$3p\times 3p$矩阵. 这h个矩阵就构成群的表示，其中h是这个群的阶. 求解这个问题，我们只需要知道这个表示的特征标.（**特征标**、**轨迹**或**迹**是矩阵的对角元素之和.）这使得问题的解决变得相当容易，因为，对于一定的对称操作，如果原子在对称操作下能变换到本身，那么它对特征标才可能有贡献. 根据标准的群论方法，为了确定振动的简正模究竟按哪一种不可约表示变换，我们可以将这种表示的特征标进行约化. 这里，我们不再举用这种方法讨论分子的例子，因为它基本上和用于晶体的方法相同，下面将对晶体做充分的讨论.

对于晶体，除了对称群显然是空间群而不是点群之外，同样的方案也是适用的. 由于我们要讨论的是长波极限情况，每一个单胞与下一个单胞振动位相相同，所以，晶体的全部平移对称性也适用于简正模. 于是，对于长波极限情况，任何一个单胞中的任何位移都可以通过平移回到取作原点的单胞之内来，因而我们所要考虑的只是空间群中$\{R|\tau\}$类型的操作，其中τ是单胞周期的分数. 当然，这些操作只是空间群商群的对称操作. 把这些对称操作应用于初基单胞中的p个原子，于是对每一个操作我们都得到一个$3p\times 3p$的矩阵(同样,我们也只需要求出表示的特征标). **由于空间群商群的对称操作与它的点群操作同形，所以我们可以根据点群的不可约表示来约化商群的这一表示.** 这种约化与分子问题中的约化相同，并由此给出了按照每一种不可约表示变换的振动简正模数目.

举一个例子就使这种方法完全清楚了，而且在基本方法上阐明了空间群对称操作的使用问题，以及这些对称操作与空间群点



$P2_1/b$；原点取在2_1和b滑移的交点上

位置	位置对称性	
4e	1	$x, y, z; -x, -y, \frac{1}{2}+z; x, \frac{1}{2}+y, -z; -x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$
2d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$
2c	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; 0, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$
2b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$
2a	$\bar{1}$	$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

图7-10 空间群$P\frac{2_1}{b}$的俯视图。

群对称操作之间的关系。为此，我们来考虑非点式空间群$P\frac{2_1}{b}$(C_{2h}^5)。图7-10所示是这种空间群俯视图，图中原点取在2_1轴和b滑移面的交点上。我们这样作只是为了与Kovalev的方法一致。(虽然当k≈0时如何选取原点并不重要，但k≠0时选取原点却是重要的，因为具体的简正模究竟适用于哪一种不可约表示与此有关。由于Kovalev列出了k矢量点群$\bar{G}_k$的全部不可约扩展表示表，因此，采用Kovalev原点是很有用的，特别是在讨论k≠0问题时。)现在，我们设想将每一个$4e$一般位置附上一个坐标系，然后再看一看在$P\frac{2_1}{b}$的商群对称操作下，这些位置以及附在每一个位置上的坐标轴将发生什么情况。在这种空间群的点群中，有四个操作，并且这四个操作与空间群的四个操作同形，而相对于这里

选定的原点，空间群的四个操作是：

$$\left\{1|0\right\}、\left\{2[001]|\tau\left(0,0,\frac{1}{2}\right)\right\}、\left\{\bar{1}|\tau\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)\right\}、$$

$$\left\{m[001]|\tau\left(0,\frac{1}{2},0\right)\right\}.$$

除了为了方便，我们把滑移方向取在b方向而不是a方向之外（其实这并不会使这部分分析有所不同），这些都与Kovalev 的 操 作相同。现在，我们来依次考虑每一操作对四个一般等效位置和附在这些位置上的坐标轴的作用效果。

当然，在恒等操作{1|0}作用下，这些位置和附在 这 些位置上的坐标轴都不变，如表7-4所示。因此，在这种操作作用之下，特征标是4×3＝12，如表7-5所示。在其余三个操作的作用下，每

表7-4　$P2_1/b$（C_{2h}^5）的对称操作对一般等效位置的作用

		$\{1\|0\}$	$\{2[001]\|\tau(0,0,1/2)\}$	$\{\bar{1}\|\tau(0,1/2,1/2)\}$	$\{m[001]\|\tau(0,1/2,0)\}$
4e	1	1	2	4	3
	2	2	1	3	4
	3	3	4	2	1
	4	4	3	1	2
2d	5	5	6	5	6
	6	6	5	6	5
2c	7	7	8	7	8
	8	8	7	8	7
2b	9	9	10	9	10
	10	10	9	10	9
2a	11	11	12	11	12
	12	12	11	12	11

位置　1 x,y,z
　　　2 $-x,-y,1/2+z$
　　　3 $x,1/2+y,-z$
　　　4 $-x,1/2-y,1/2-z$

位置　5 1/2,1/4,1/4
　　　6 1/2,3/4,3/4

位置　7 0,1/4,1/4
　　　8 0,3/4,3/4

位置　9 1/2,3/4,1/4
　　　10 1/2,1/4,3/4

位置　11 0,3/4,1/4
　　　12 0,1/4,3/4

表7-5　　　　$k=0$时$P2_1/b(C_{2h}^5)$的可约表示

	$\{1\|0\}$	$\{2\|\tau(0,0,1/2)\}$	$\{\bar{1}\|\tau(0,1/2,1/2)\}$	$\{m\|\tau(0,1/2,0)\}$
$4e$	12	0	0	0
$2d$	6	0	-6	0
$2c$	6	0	-6	0
$2b$	6	0	-6	0
$2a$	6	0	-6	0

一个一般位置都被变换到另一个一般位置，如表7-4所示，因此，这三个操作对特征标没有贡献。于是，在表7-5中我们看到，对于$4e$位置，写在这三个对称操作下面的是0。特殊位置的情况有些不同。我们从表7-4看到，在$\left\{\bar{1}|\tau\left(0,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)\right\}$作用下，这些特殊位置变换为它们本身。例如，位置5$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$被这个操作变换到$\left(-\frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$，而通过a方向的一个初基点阵平移之后，它又等于$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$。因此，每一个特殊位置对特征标是有贡献的。由于这个操作的反演部分把附在这一位置上的每一个坐标轴变换为它的负值，即$x_1\rightarrow -x_1$，$y_1\rightarrow -y_1$，$z_1\rightarrow -z_1\cdots$，所以，每一个位置对特征标有一个$-3$的贡献。于是，我们在表7-5中看到，对于这两个对称相关的特殊位置，特征标是-6。

在表7-6中，我们给出的是$\frac{2}{m}(C_{2h})$的特征标表，它与空间群$P\frac{2_1}{b}(C_{2h}^5)$的商群同形。这里也给出了这两个群元素之间的同形对应关系。于是，根据标准的群论方法，我们可以按点群的不可约表示来约化商群表示的特征标。所得结果如下：

对于$4e$位置，$\Gamma=3A_g+3B_g+3A_u+3B_u$

对于$2a$、$2b$、$2c$、$2d$位置，$\Gamma=3A_u+3B_u$。

表7-6　　点群$2/m(C_{2h})$的特征标表

$P2_1/b(C_{2h}^5)$ $2/m(C_{2h})$	$\{1\|0\}$ 1	$\{2\|\tau(0,0,1/2)\}$ 2	$\{1\|\tau(0,1/2,1/2)\}$ $\bar{1}$	$\{m\|\tau(0,1/2,0)\}$ m
$\hat{\tau}^1$, A_g	1	1	1	1
$\hat{\tau}^2$, B_g	1	-1	1	-1
$\hat{\tau}^3$, A_u	1	1	-1	-1
$\hat{\tau}^4$, B_u	1	-1	-1	1

这里，我们采用了不可约表示的标准化学符号。应当指出，上述求出的解适用于具有空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$的所有晶体，无论晶体多么复杂。这里的$4e$位置可以被多种不同原子占据，当然，每一组四个原子一定和另一组四个原子有不同的(x, y, z)值。对于这种由四个原子组成的每一个原子团，我们都得到相同的一组不可约表示。对于任何空间群，任何可能位置的振动问题都可以严格地按相同的方法求解。当然，为了对全部空间群做到这一点，工作量是很大的，但也显然是有限的。

最后，我们指出一个特殊的问题。由于分子的平移和旋转有完全的自由度，所以，在减去按旋转R_x、R_y、R_z变换的三个表示(对线性分子是两个表示)，以及按整体平移T_x、T_y、T_z变换的三个表示之后，我们就找到了振动模的表示。然而，在结晶固体中没有完全的转动和平移自由度，因此，还必须考虑这两种表示。不过，平移模或声学模在无限长波长($\mathbf{k}=0$)时能量为零，从而在正常拉曼实验的非弹性散射光谱中没有发现这种声学模。因此，为了只保留长波长光学模，三种平移表示(A_u+2B_u)就从这一组不可约表示中消失了。

7-5b　$\mathbf{k}\neq 0$的点阵振动　在这一节中，我们将简略地介绍一下在非零波矢量振动模问题中，为了分析表示的对称性，需要哪些步骤。这是利用非弹性中子散射研究声子色散关系的问题中所遇到的典型问题。这种中子波长(约1—2Å)足够小，以致这些中子能

够同k不等于零的短波长声子耦合.

我们还是举空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$为例，并考虑图7-9所示的布里渊区。我们在前面已经指出，布里渊区中各个点代表各种波矢量不同的波，这些波矢量由布里渊区中心点Γ到这些点的距离决定。(一些特殊点则用字母表示.)波矢量的方向也就是波的传播方向。

现在，为了进行分析，我们必须同上一节一样，考虑对称操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$对各位置和附在位置上的坐标轴的作用。不过，在现在情况下，关于近邻单胞等效位置与所选单胞等效位置有同位相振动的假定，通常是不正确的，因此，我们必须使用由方程(7-19)定义的扩展表示。

即是说，我们要组成一个元素为$T_{\alpha\beta}(i, j, \mathbf{k}; R)$的矩阵$T(\mathbf{k}; R)$，可以证明，这些矩阵元素可由下式给出(参阅Maradudin and Vosko 的著作)：

$$T_{\alpha\beta}(i, j, \mathbf{k}; R)=\delta_{ij}e^{\{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_i-R\mathbf{r}_j]\}}R_{\alpha\beta}, \qquad (7\text{-}39)$$

此处，$R_{\alpha\beta}$是旋转R的矩阵表示的元素。在操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$作用下，如果由$\mathbf{r}_i$确定的位置变换到由$\mathbf{r}_j$确定的位置，则有$\delta_{ij}=1$，否则$\delta_{ij}=0$。

现在，我们更仔细地来看一看方程(7-39)，考查一下它的含意。图7-11a所示是两个单胞，每个单胞中有两个原子。例如，我们考虑一个绕直线ZZ'的对称操作$\{R|\boldsymbol{\tau}\}$，于是，位矢为$\mathbf{r}_A$的A原子先被R操作到近临单胞的A'，然后，又通过$\boldsymbol{\tau}$的操作到D.根据平移对称性，D与C等价。图7-11b所示是方程(7-39)中指数项的作用.位矢为$\mathbf{r}_C$的原子C被R操作到C'，即$\mathbf{r}_C'=R\mathbf{r}_C$。可以看出，$C'$与$B$通过$-\boldsymbol{\tau}$平移相关，$B$与$A$(位矢为$\mathbf{r}_A$)又通过单位平移$\mathbf{t}$相关。于是，引入$\mathbf{r}_A-R\mathbf{r}_C$的结果，我们得到表示的位相因子为：

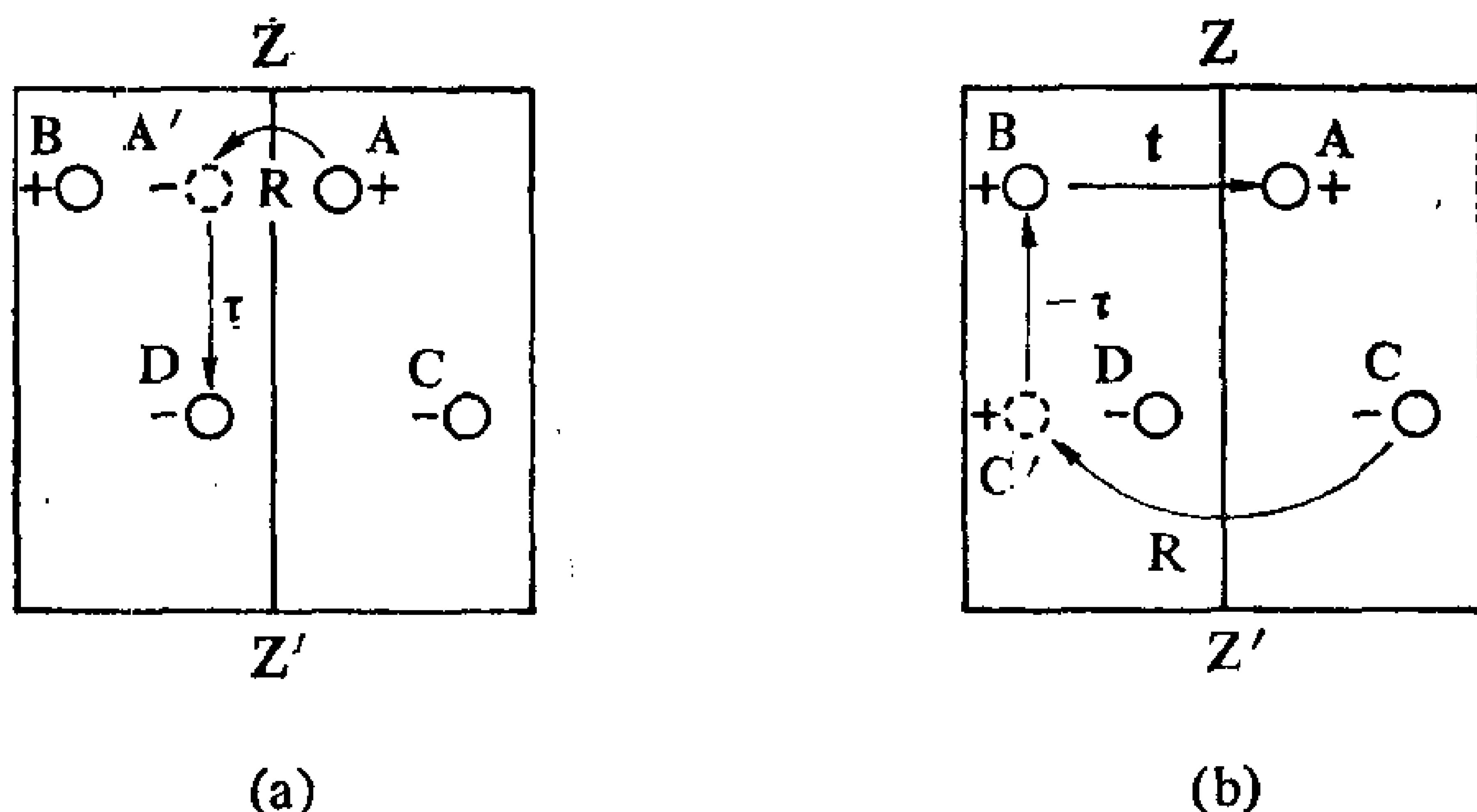


图7-11　方程(7-39)的图解。

$$e^{\{i\kappa\cdot(\mathbf{r}_A-\mathbf{r}_{C'})\}}=e^{\{i\kappa\cdot(\mathbf{t}-\tau)\}},\qquad 式中\mathbf{r}_C'=R\mathbf{r}_C。\quad(7\text{-}40)$$

注意，这里的位相因子，我们有时也表为Δ_{ij}，它只包含波矢量**k**和平移的贡献。其中τ是来自对称操作的非点式性质，**t**是A原子被操作到另一单胞的平移。

因此，除了我们用位相因子Δ_{ij}乘群$\overline{G_{\mathbf{k}}}$的$R$矩阵表示组成$T_{\alpha\beta}(i,\ j,\ \mathbf{k};\ R)$之外，$\mathbf{k}\neq0$简正模分析方法与$\mathbf{k}=0$的情况相同。当然，为了构成简正模的可约表示，我们只需要考虑扩展表示的对角元素$T_{\alpha\alpha}(i,\ i,\ \mathbf{k};\ R)$，因为只有这些元素对特征标$\chi(\mathbf{k};\ R)$有贡献。

在我们所举的空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$的例子中，我们将不去考虑一般等效位置的情况，因为，除了恒等操作之外，由于对角元素$T_{\alpha\alpha}(i,\ i,\ \mathbf{k};\ R)$全是零，所以它们的特征标也全是零。现在，我们来看一看特殊位置。例如，我们来看特殊位置$5\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$，并且为了简单起见，我们只考虑有关的特征标。在$\left\{2|\tau\left(0,\ 0,\frac{1}{2}\right)\right\}$和$\left\{m|\tau\left(0,\frac{1}{2},0\right)\right\}$操作下，特征标是零，如表7-5所示。但是，在$\left\{\bar{1}|\tau\left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\right)\right\}$操作下，位置$\left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{4}\right)$变换到

$\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. 对于k = 0，我们曾经用平移不变性原理说明这两个原子等价，从而求得它对特征标的贡献是 $1\times(-3)$（-3 是 $\{\bar{1}|0\}$ 对附在位置上的坐标轴操作的贡献）。对于 $k\neq 0$，则必须乘上 Δ_{55}，它的表达式是

$$\Delta_{55}=e^{iK\cdot[\mathbf{r}_5-R\mathbf{r}_5]}$$

$$=e^{iK\cdot[(\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4})-\{\bar{1}\}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{4})]} \qquad (7\text{-}41)$$

由此得到

$$\Delta_{55}=e^{i\{K_x a\cos(\gamma-90°)+\frac{1}{2}K_y b\cos(\gamma-90°)+\frac{1}{2}K_z c\}}. \qquad (7\text{-}42)$$

用这种方法求出的所有特殊位置的位相因子都列在表7-7中。（在单斜空间群中，如果用第一种定向，则a和b不正交。而因为 k_x 垂直于b，所以 k_x 和 a 互成 $\gamma-90°$ 角。同样的分析也适用于 k_y 和b。）

表7-7　位　相　因　子

	i	j	$\{1\|0\}$	$\{\bar{1}\|\tau(0,1/2,1/2)\}$
2d	5	5	1	$exp[1/2i(2k_xa'+k_yb'+k_zc)]$
	6	6	1	$exp[1/2i(2k_xa'-k_yb'-k_zc)]$
2c	7	7	1	$exp[1/2i(k_yb'+k_zc)]$
	8	8	1	$exp[-1/2i(k_yb'+k_zc)]$
2b	9	9	1	$exp[1/2i(2k_xa'-k_yb'+k_zc)]$
	10	10	1	$exp[1/2i(2k_xa'+k_yb'-k_zc)]$
2a	11	11	1	$exp[-1/2i(k_yb'-k_zc)]$
	12	12	1	$exp[1/2i(k_yb'-k_zc)]$

$a'=a\cos(\gamma-90)$，　$b'=b\cos(\gamma-90)$　γ = a与b之间夹角

于是，对每一种位置，我们可以作出它的可约表示特征标表，如表7-8所示。现在，我们必须根据所要求的k的特定点群，来约化这些表示。例如，对于2d位置，我们希望能作出它在图7-9中 Γ、Λ、Z、C、Y 各点上的约化。我们先来考虑 Γ 点，这里k

表7-8　对于空间群 $P2_1/b(C_{2h}^5)$，当k≠0时可约表示的特征标

	$\{1\|0\}$	$\{2[001]\|\tau(0,0,1/2)\}$	$\{\bar{1}\|\tau(0,1/2,1/2)\}$	$\{m[001]\|\tau(0,1/2,0)\}$
Γ (4e)	12	0	0	0
Γ (2d)	6	0	$-3\{\exp[1/2i(2k_xa'+k_yb'+k_zc)]+\exp[1/2i(2k_xa'-k_yb'-k_zc)]\}$	0
Γ (2c)	6	0	$-3\{\exp[1/2i(k_yb'+k_zc)]+\exp[-1/2i(k_yb'+k_zc)]\}$	0
Γ (2b)	6	0	$-3\{\exp[1/2i(2k_xa'-k_yb'+k_zc)]+\exp[1/2i(2k_xa'+k_yb'-k_zc)]\}$	0
Γ (2a)	6	0	$-3\{\exp[-1/2i(k_yb'-k_zc)]+\exp[1/2i(k_yb'-k_zc)]\}$	0

=0并具有完全的点群对称性$2/m(C_{2h})$。在这一点上的约化，所给出的结果当然与上节相同，这已在表7-9中列出。Λ点的点对称性是$2(C_2)$，所以与此对应的特征标表中的操作是$\{1|0\}$和$\{2|0\}$(E和C_2)。然而，由于这一点的k不等于零，我们肯定不能再利用和k=0点群一样的特征标表。Kovalev列出了各种k值的不可约扩展表示的全部特征标表，而在表7-9中，我们给出了相洽关系(*appropriate*)表。我们看到，从Γ点到Λ点的相洽关系是：

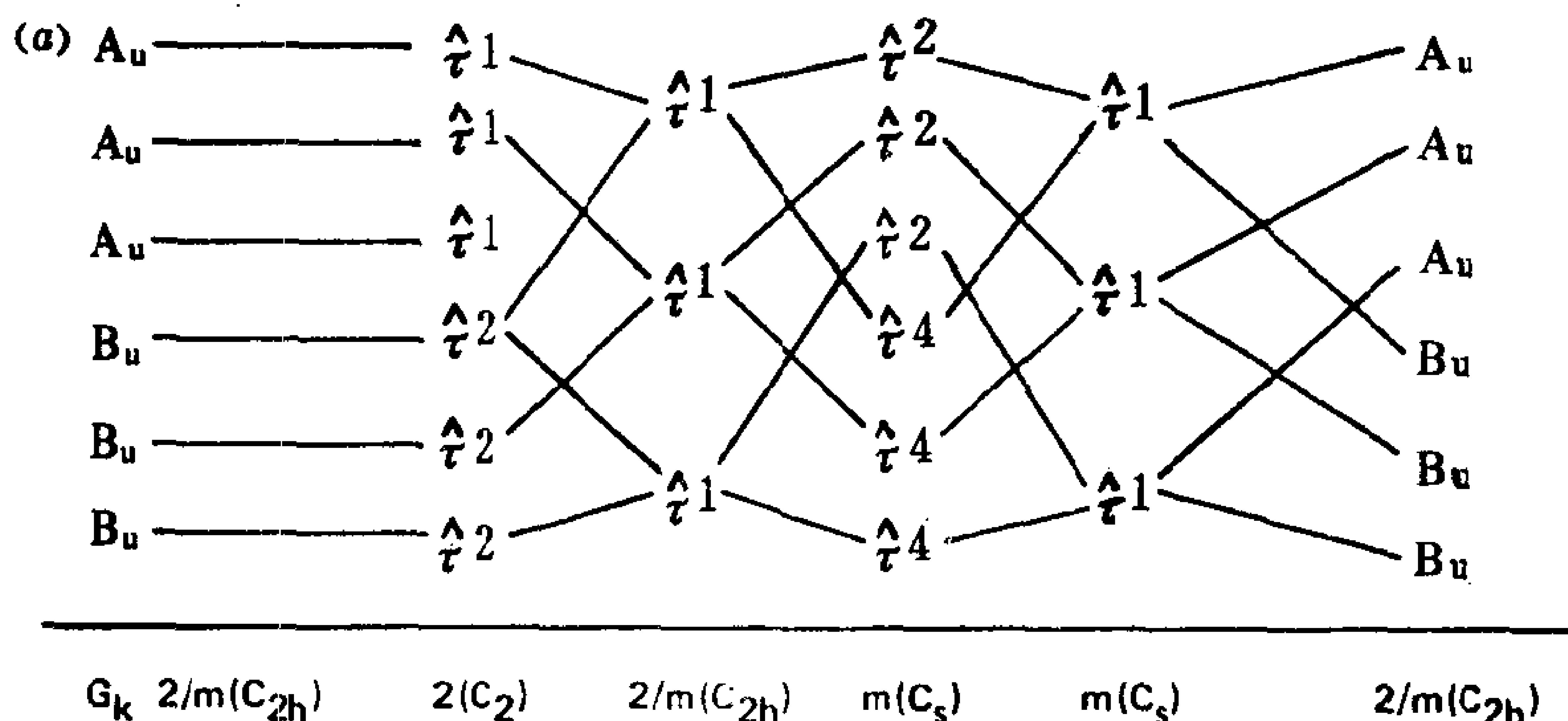
$$A_u \longrightarrow \hat{\tau}^1,$$

$$B_u \longrightarrow \hat{\tau}^2.$$

依次看$\Gamma\Lambda ZCY\Gamma$，在布里渊区中形成一个回路，而全部约化都已在表7-9中给出，从这里我们可以看出不同k值的各种表示之间的关系。我们在7-4节曾经指出，在布里渊区边界的特殊点Z上，表示总是二重简并的，这说明在这一点上有一个"粘"在一起的模。这种额外的简并只可能出现在非点式空间群的布里渊区表面上。对于这些空间群，布里渊区内部是不可能出现这种额外的简

表7-9　(a)与$P2_1/b(C^5_{2h})$中2d位置有关的布里渊区中一些特殊点上的不可约表示，(b)不可约扩展表示的相洽关系表.

$\Gamma(0,0,0)$　$\Lambda(0,0,k_2)$　$Z\left(0,0,\frac{c^*}{2}\right)$　$C\left(0,\frac{b^*}{2},\frac{c^*}{2}\right)$　$Y\left(0,\frac{b^*}{2},0\right)$　$\Gamma'(0,0,0)$



G_k	2/m(C_{2h})	2(C_2)	2/m(C_{2h})	m(C_s)	m(C_s)	2/m(C_{2h})

(b)

Λ	(1|0)	(2|0)
$\hat{\tau}^1$	1	1
$\hat{\tau}^2$	1	−1

Z	(1|0)	(2|0)	$(\bar{1}\|0)$	$(m\|0)$
$\hat{\tau}^1$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$

Y	(1|0)	(2|0)	$(\bar{1}\|0)$	$(m\|0)$
$\hat{\tau}^1$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$

C	(1|0)	(2|0)	$(\bar{1}\|0)$	$(m\|0)$
$\hat{\tau}^1$	1	1	1	−1
$\hat{\tau}^2$	1	1	−1	1
$\hat{\tau}_3$	1	−1	1	1
$\hat{\tau}^4$	1	−1	−1	−1

并的。

我们在这一节所讨论的一般方法同样可用于任何空间群的任意位置，以及任何一个k值。这种方法的另一个例子，可以在一篇很值得一读的文章中找到，这篇文章就是Grout，Leech *and* English关于二硫化碳和氯的简正模的研究。整个理论的全面讨论可参阅Maradudin and Vosko的文章，Warren 的文章，Lyu-

barskii 的著作，以及Bradley and Cracknell 的著作。在这里所讨论的同样方法，基本上也可以用于电子能带理论，在那里，是将算符作用于波函数。

第七章补篇

布洛赫定理：考虑一个函数空间算符 S，将它作用于 exp$(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$。根据算符的定义，我们可以写得

$$Se^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\equiv e^{s\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

如图7-8所指出的，这个式子可以写成

$$e^{is\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}=e^{i\mathbf{k}\cdot s^{-1}\mathbf{r}}.$$

这事实上就是说，在一般情况下，如果S是函数空间的算符，那么就有

$$Sf(\mathbf{r})=f(S^{-1}\mathbf{r}).$$

现在考虑算符$\{1|\mathbf{t}_n\}$的作用，

$$\begin{aligned}\{1|\mathbf{t}_n\}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}&=e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{t}n)}\\&=e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}n}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\\&=\Gamma(\mathbf{k};\ \{1|\mathbf{t}_n\})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.\end{aligned}$$

所以，平移群不可约表示的基函数可以取为$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$。由此得到一般的基函数是

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

式中 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{t}_n)$，对所有$\mathbf{t}_n$。

布洛赫定理告诉我们，在具有平移群T对称性的周期势场$V(\mathbf{r})$中，运动粒子的波函数为

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=u_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

为了与布洛赫定理的标准形式一致，我们已在方程(7-14)中将P_t取为负值。

问 题

1．考虑一个同种球形原子的集合，排成六角阵列，并使它们刚好相互接触．试画出它的图示，并勾画出单胞．那么，它的空间群是什么？对称元素在何处？现在，在$\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{2}\right)$位置加上同种原子，于是得到我们通常所说的六角密积($h.\ c.\ p$)结构．那么，它的空间群又是什么？对称元素又在何处？再回到原来的六角阵列，在$\pm\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\right)$位置加上同种原子，并使原子紧密接触．试说明这将形成立方结构(立方密积)，并确定它的空间群和对称元素位置．(提示：这些比较特殊的有心化位置所给出的是菱形点阵．)

2．某种晶体$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，有同种原子在下列位置：

(0.29	0.04	0.22)	(−0.29	−0.04	−0.22)
(0.79	0.46	0.28)	(0.21	0.54	0.72)
(−0.29	0.54	−0.22)	(0.29	0.46	0.22)
(0.21	−0.04	0.72)	(0.79	0.04	0.28)

试确定这种晶体的空间群．

3．在立方钙钛矿结构中，原子在下列位置

$$A:\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}$$

$$B:\ 0,\ 0,\ 0$$

$$X:\ 0,\ 0,\ \frac{1}{2};\ 0,\ \frac{1}{2},\ 0;\ \frac{1}{2},\ 0,\ 0$$

求出$\mathbf{k}=0$时简正模的可约表示．再对布里渊区中下列特殊点重复这一过程：$M(\mathbf{a}^*/2,\mathbf{b}^*/2,\ 0)$、$R(\mathbf{a}^*/2,\mathbf{b}^*/2,\ \mathbf{c}^*/2)$．(注意：布里渊区是边长为$2\pi/a$的立方体．)把这些表示约化成不可约表示的和．注意到由于相洽的空间群是点式的，所以可以使用点群$\bar{G}_{\mathbf{k}}$的特征标表，即对于M点是$4/mmm$ (D_{4h})，对于R点是$m3m(O_h)$．

4．对于空间群$P4/mbm(D_{4h}^5)$，试确定$2c$和$4g$位置上原子的$\mathbf{k}=0$振动简正模按何种不可约表示变换．(答案分别是$A_{2u}+B_{1u}+2E_u$和$A_{1g}+A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}+E_g+A_{2u}+B_{1u}+2E_u$．)

5. 对于空间群$P2_1/b(C_{2h}^5)$，试导出布里渊区中下列各点的不可约扩展表示表：(0, **b***/2, **c***/2)、(**a***/2, 0, **c***/2)、(**a***/2, **b***/2, **c***/2)、(0, **b***/2, 0)、(**a***/2, 0, 0)、(**a***/2, **b***/2, 0)。由此，再求出$2d$位置在每一个点上的不可约表示。

附　录　1

对称元素的矩阵操作

这里给出的矩阵是关于主动操作$\mathbf{r}'=R\mathbf{r}$的矩阵．由此，用矩阵R乘某一坐标位矢$\mathbf{r}\equiv(x, y, z)$，就得到与其对称相关的坐标．在这里，我们将这些矩阵操作按照它们的操作方向做了归类．这些方向也就是在研究晶体对称性有关问题时所需要用到的方向．其中，用于六方(和三方)晶系的矩阵，明确地另加一个字母H作为标记．所有这些矩阵，其中任何一个矩阵的行列式总等于±1，真操作是+1，非真操作（或反演)是-1．正是这个行列式的数值以及每一矩阵的迹(对角元素之和)，代表了一定点对称性的特征：

对称元素：	1	2	3	4	6	$\bar{1}$	$\bar{2}=m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
迹：	3	-1	0	1	2	-3	1	0	-1	-2
行列式：	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1

对于某个特定矩阵，只要计算出这两个量，我们就可以很容易从下表中找出此种操作矩阵的具体形式．

[0 0 0]方向

$$1(E)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\qquad \bar{1}(i)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}$$

[1 0 0]方向

$$2(C_2)\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

H $\quad 2(C_2)$ $\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{2} \equiv m(\sigma)$ $\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

$4(C_4)$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{4}(S_4{}^3)$ $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

$4^2(C_4{}^2) = 2(C_2)$ $\quad \bar{4}^2(S_4{}^2) = 2(C_2)$

$4^3(C_4{}^3)$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{4}^3(S_4)$ $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$

[010]方向

$2(C_2)$ $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{2} \equiv m(\sigma)$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

H $\quad 2(C_2)$ $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{2} \equiv m(\sigma)$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

$4(C_4)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{4}(S_4{}^3)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

$4^2(C_4{}^2) = 2(C_2)$ $\quad \bar{4}^2(S_4{}^2) = 2(C_2)$

$4^3(C_4{}^3)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{4}^3(S_4)$ $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$

[001]方向

$2(C_2)$ $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ $\quad \bar{2} \equiv m(\sigma)$ $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

$$H \quad 3(C_3)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \bar{3}(S_6^5)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$H \quad 3^2(C_3^2)\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \bar{3}^5(S_6)\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$H \qquad \bar{3}^2(S_6^4) = 3^2(C_3^2)$$

$$H \qquad \bar{3}^3(S_6^3) = \bar{1}(i)$$

$$H \qquad \bar{3}^4(S_6^2) = 3(C_3)$$

$$4(C_4)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \bar{4}(S_4^3)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$4^2(C_4^2) = 2(C_2) \qquad \bar{4}^2(S_4^2) = 2(C_2)$$

$$4^3(C_4^3)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \bar{4}^3(S_4)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$H \quad 6(C_6)\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \bar{6}(S_3^5)\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$H \quad 6^2(C_6^2) = 3(C_3) \qquad \bar{6}^2(S_3^4) = 3(C_3)$$

$$H \quad 6^3(C_6^3) = 2(C_2) \qquad \bar{6}^3(S_3^3) = m(\sigma)$$

$$H \quad 6^4(C_6^4) = 3^2(C_3^2) \qquad \bar{6}^4(S_3^2) = 3^2(C_3^2)$$

$$H \quad 6^5(C_6^5)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \bar{6}^5(S_3)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

[110]方向

$$2(C_2)\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \bar{2} \equiv m(\sigma)\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

[101]方向

$$2(C_2)\begin{pmatrix}0&0&1\\0&-1&0\\1&0&0\end{pmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}$$

[011]方向

$$2(C_2)\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{pmatrix}$$

[1$\bar{1}$0]方向

$$2(C_2)\begin{pmatrix}0&-1&0\\-1&0&0\\0&0&-1\end{pmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{pmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$$

[$\bar{1}$01]方向

$$2(C_2)\begin{pmatrix}0&0&-1\\0&-1&0\\-1&0&0\end{pmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{pmatrix}0&0&1\\0&1&0\\1&0&0\end{pmatrix}$$

[01$\bar{1}$]方向

$$2(C_2)\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&-1&0\end{pmatrix}\qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{pmatrix}1&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{pmatrix}$$

[111]方向

$$3(C_3)\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}(S_6^{5})\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$$

$$3^2(C_3^{2})\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}^5(S_6)\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}$$

$$\bar{3}^2(S_6^{4})=3^2(C_3^{2})$$

$$\bar{3}^3(S_6^{3})=\bar{1}(i)$$

$$\bar{3}^4(S_6^{2})=3(C_3)$$

[$\bar{1}$11]方向

$$3(C_3)\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}(S_6{}^5)\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}$$

$$3^2(C_3{}^2)\begin{pmatrix}0&0&-1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}^5(S_6)\begin{pmatrix}0&0&1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}$$

$$\bar{3}^2(S_6{}^4)=3^2(C_3{}^2)$$

$$\bar{3}^3(S_6{}^3)=\bar{1}(i)$$

$$\bar{3}^4(S_6{}^2)=3(C_3)$$

[1$\bar{1}$1]方向

$$3(C_3)\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&-1\\1&0&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}(S_6{}^5)\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&1\\-1&0&0\end{pmatrix}$$

$$3^2(C_3{}^2)\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}^5(S_6)\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$$

$$\bar{3}^2(S_6{}^4)=3^2(C_3{}^2)$$

$$\bar{3}^3(S_6{}^3)=\bar{1}(i)$$

$$\bar{3}^4(S_6{}^2)=3(C_3)$$

[11$\bar{1}$]方向

$$3(C_3)\begin{pmatrix}0&1&0\\0&0&-1\\-1&0&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}(S_6{}^5)\begin{pmatrix}0&-1&0\\0&0&1\\1&0&0\end{pmatrix}$$

$$3^2(C_3{}^2)\begin{pmatrix}0&0&-1\\1&0&0\\0&-1&0\end{pmatrix}\qquad \bar{3}^5(S_6)\begin{pmatrix}0&0&1\\-1&0&0\\0&1&0\end{pmatrix}$$

$$\bar{3}^2(S_6{}^4)=3^2(C_3{}^2)$$

$$\bar{3}^3(S_6{}^3)=\bar{1}(i)$$

$$\bar{3}^4(S_6{}^2)=3(C_3)$$

[210]方向

$$H \qquad 2(C_2) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \bar{2}=m(\sigma)\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

[120]方向

$$H \qquad 2(C_2) \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \bar{2}\equiv m(\sigma)\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

琼斯的可靠而简便的表示符号

算符R的琼斯符号就是由$R\mathbf{r}$得到的$\mathbf{r}'$. 我们可以看出，它就是一个等价位置的坐标. 只要用上述的任何一个矩阵乘矢量$\mathbf{r}=(x, y, z)$，就找到了这一矩阵的琼斯符号. 例如，反演算符的琼斯符号是$(-x, -y, -z)$，2[100](C_2[100])的琼斯符号是$(x, -y, -z)$，等等. 所以，琼斯符号只不过是矩阵算符的简写形式. 这些琼斯符号的乘法也类似于矩阵乘法. 例如，如果我们要求2[001]m[001](C_2[001]σ_h)，可以用琼斯符号写为：

$$2[001]m[001]\equiv(-x, -y, z)(x, y, -z)= (-x', -y', z'),$$

式中$(x', y', z')=(x, y, -z)$. 因此，$(-x', -y', z')=(-x, -y, -z)$，所以2[001]$m$[001]$=\bar{1}$.

附录 2

七种晶系

对称条件	晶系	特点	布拉菲点阵类型
$1(E)$或$\bar{1}(i)$	三斜	$a\neq b\neq c$	P
		$\alpha\neq\beta\neq\gamma$	
$2(C_2)$或$\bar{2}(m)$	单斜	$a\neq b\neq c$	
		$\alpha=\beta=\pi/2\neq$ γ(第一种定向)	P,B
		$\alpha=\gamma=\pi/2\neq$ β(第二种定向)	P,C
两个2次轴或两个镜面	正交	$a\neq b\neq c$	P,I
		$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	$F,C,$
$4(C_4)$或$\bar{4}(S_4^3)$	四方	$a=b\neq c$	P,I
		$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	
$3(C_3)$或$\bar{3}(S_6^5)$	三方	$a=b\neq c$	P
		$\alpha=\beta=\pi/2;$	
		$\gamma=2\pi/3$	
	菱形		
	Ⅰ)用菱形轴	$a=b=c$	R
		$\alpha=\beta=\gamma$	
	Ⅱ)用六角轴	$a=b\neq c$	R
		$\alpha=\beta=\pi/2;$	
		$\gamma=2\pi/3$	

$6(C_6)$或$\bar{6}(S_3^5)$	六　方	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\pi/2$; $\gamma=2\pi/3$	P
四个3次轴	立　方	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$	$P,I,$ F

菱形：　$\left(\frac{2}{3},\ \frac{1}{3},\ \frac{1}{3}\right)$点有心化的三方单胞——正晶胞

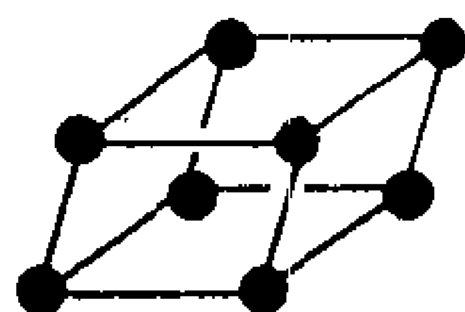
　　　　$\left(\frac{1}{3},\ \frac{2}{3},\ \frac{1}{3}\right)$点有心化的三方单胞——反晶胞

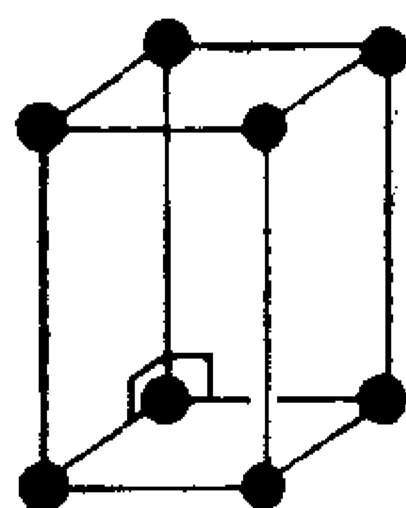
注：≠号应该读为“不一定等于”

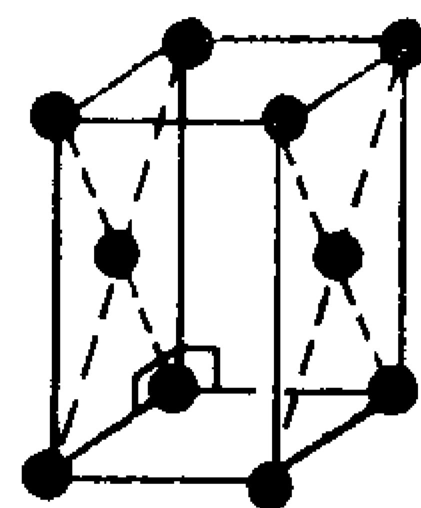
附 录 3

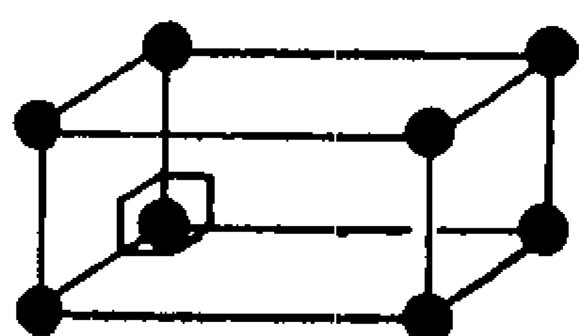
14种布拉菲点阵

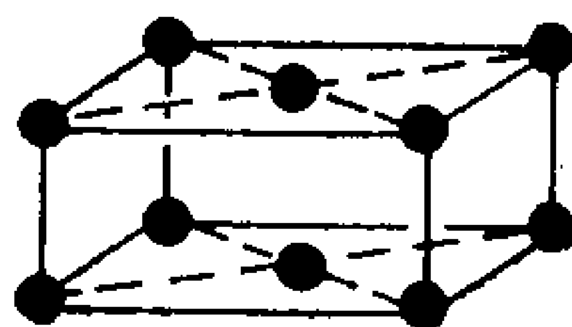
这里，给出了14种布拉菲点阵的惯用单胞．对于六方点阵，单胞用粗线画出，但也用虚线画出了六方柱．画出六方柱的目的是为了有助于明确表示出单胞的轴间角．对于单斜点阵，这里画出的是B心单胞．这是第一种定向的单胞，其中c轴取为唯一的2次轴．对于第二种定向，b轴是唯一的2次轴，由此得到的单胞则应是C心的．

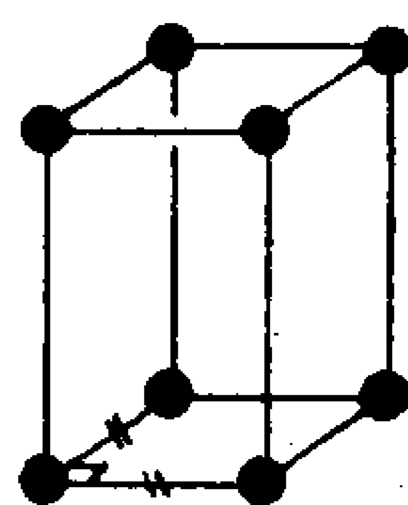

三斜-P

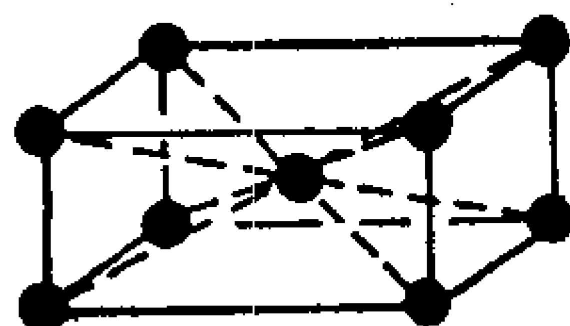

单斜-P

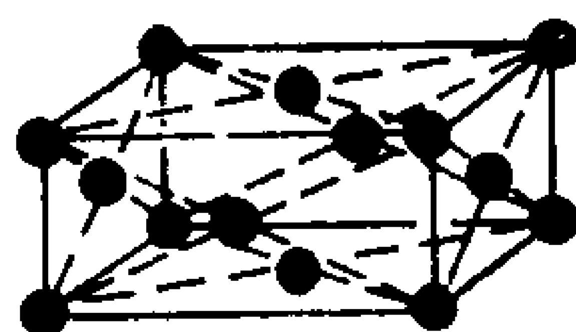

单斜-B

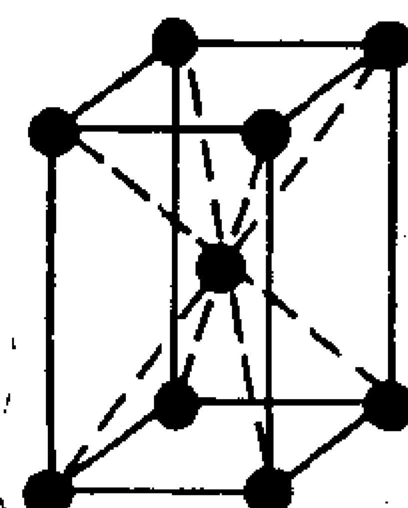

正交-P

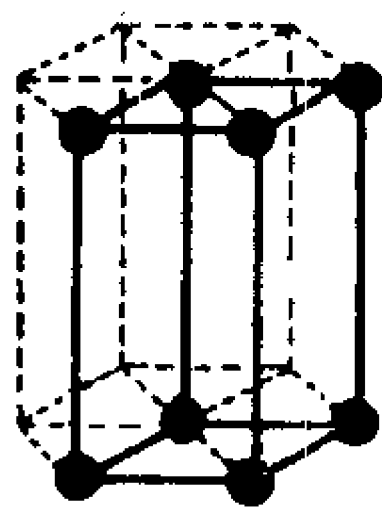

正交-C


四方-P

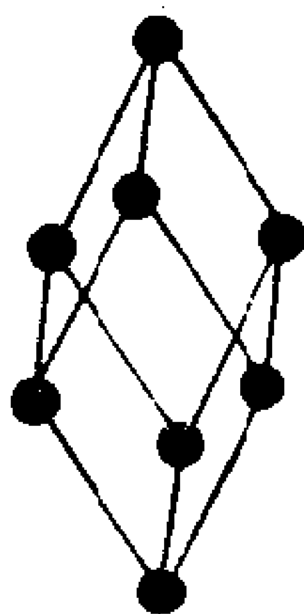

正交-I


正交-F

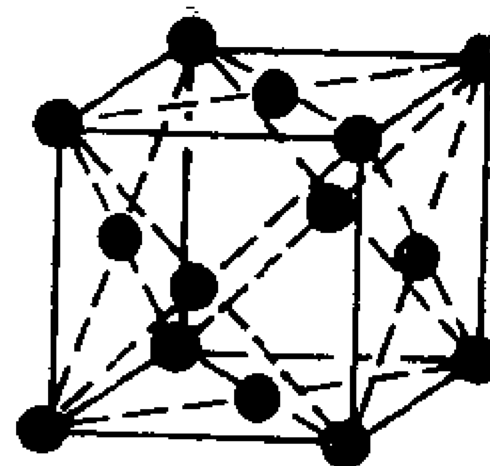

四方-I



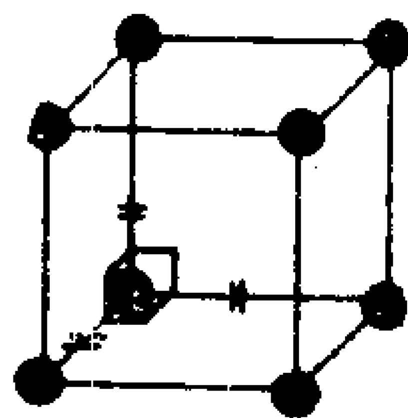
六方-P



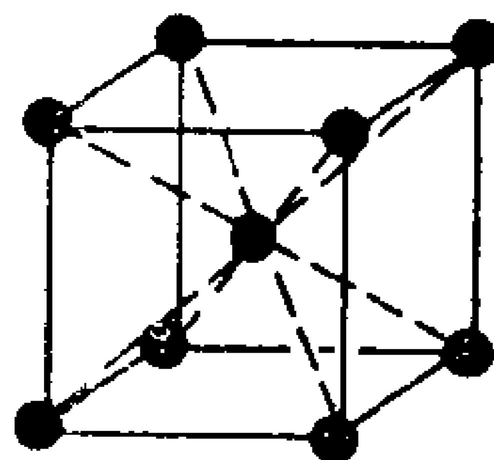
三方-R



立方-F



立方-P



立方-I

附 录 4

32种结晶学点群

这里，列出了32种结晶学点群的熊夫利斯符号、国际符号和完全的国际符号．也列出了按类归类的对称元素．最后，还列出了空间群的序号，这些空间群的商群是与这一行的点群对应的．

熊夫利斯符号	国际符号	完全的国际符号	对称元素	空间群
三斜				
C_1	1	1	E	1
$S_2(C_i)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$E\ i$	2
单斜				
C_2	2	2	$E\ C_2$	3-5
$C_{1h}(C_s)$	m	m	$E\ \sigma_h$	6-9
C_{2h}	$2/m$	$\frac{2}{m}$	$E\ C_2\ i\ \sigma_h$	10-15
正交				
$D_2(V)$	222	222	$E\ C_2\ C_2'\ C_2'$	16-24
C_{2v}	$mm2$	$mm2$	$E\ C_2\ \sigma_v\ \sigma_v$	25-46
$D_{2h}(V_h)$	mmm	$\frac{222}{mmm}$	$E\ C_2\ C_2'\ C_2'\ i\ \sigma_h\ \sigma_v\ \sigma_v$	47-74
四方				
C_4	4	4	$E\ 2C_4\ C_2$	75-80
S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$	$E\ 2S_4\ C_2$	81-82
C_{4h}	$4/m$	$\frac{4}{m}$	$E\ 2C_4\ C_2\ i\ 2S_4\ \sigma_h$	83-88
D_4	422	422	$E\ 2C_4\ C_2\ 2C_2'\ 2C_2''$	89-98
C_{4v}	$4mm$	$4mm$	$E\ 2C_4\ C_2\ 2\sigma_v\ 2\sigma_d$	99-110
$D_{2d}(V_d)$	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	$E\ C_2\ 2C_2'\ 2\sigma_d\ 2S_4$	111-122
D_{4h}	$4/mmm$	$\frac{422}{mmm}$	$E\ 2C_4\ C_2\ 2C_2'\ 2C_2''\ i\ 2S_4\ \sigma_h\ 2\sigma_v\ 2\sigma_d$	123-142

续 表

熊夫利斯符号	国际符号	完全的国际符号	对称元素	空间群
三方(菱形)				
C_3	3	3	$E\ 2C_3$	143-146
$S_6(C_{3i})$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	$E\ 2C_3\ i\ 2S_6$	147-148
D_3	32	32	$E\ 2C_3\ 3C_2$	149-155
C_{3v}	$3m$	$3m$	$E\ 2C_3\ 3\sigma_v$	156-161
D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	$E\ 2C_3\ 3C_2\ i\ 2S_6\ 3\sigma_v$	162-167
六方				
C_6	6	6	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2$	168-173
C_{3h}	$\bar{6}$	$\bar{6}$	$E\ 2C_3\ \sigma_h\ 2S_3$	174
C_{6h}	$6m$	$\frac{6}{m}$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ i\ 2S_3\ 2S_6\ \sigma_h$	175-176
D_6	622	622	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3C_2'\ 3C_2''$	177-182
C_{6v}	$6mm$	$6mm$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3\sigma_v\ 3\sigma_d$	183-186
D_{3h}	$\bar{6}m2$	$\bar{6}m2$	$E\ 2C_3\ 3C_2\ \sigma_h\ 2S_3\ 3\sigma_v$	187-190
D_{6h}	$6/mmm$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$E\ 2C_6\ 2C_3\ C_2\ 3C_2'\ 3C_2''\ i\ 2S_3\ 2S_6\ \sigma_h\ 3\sigma_v\ 3\sigma_d$	191-194
立方				
T	23	23	$E\ 8C_3\ 3C_2$	195-199
T_h	$m3$	$\frac{2}{m}\bar{3}$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ i\ 8S_6\ 3\sigma_h$	200-206
O	432	432	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6C_2\ 6C_4$	207-214
T_d	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6\sigma_d\ 6S_4$	215-220
O_h	$m3m$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	$E\ 8C_3\ 3C_2\ 6C_2\ 6C_4\ i\ 8S_6\ 3\sigma_h\ 6\sigma_d\ 6S_4$	221-230

附　录　5

32种点群的极射赤面投影图

这里，给出了32种点群的极射赤面投影图．需要指出，单斜晶系第一种定向和第二种定向的极射赤面投影图初看起来似乎不同，但实际上只不过是相同点列的不同投影而已．（选自国际表*p*．26．）

极射赤面投影图是一种很有用而清晰的方法，通过它可以使我们很好地去考察和理解分子和晶体的对称操作结果．通常，我们规定它的作法如下：围绕晶体作单位球，对于单位球$+z$半球上一点，它在xy平面上的投影点就是它与南极点的连线在xy平面上的交点．如果被投影的点在$-z$半球上，那么，就需要用北极点与它相连．我们通常画的极射赤面投影图，都有一个垂直投影在xy平面上的z轴（主轴）．单位球上一般点或一般等效位置（可以认为是一个任意点）被投影到xy面上，如果它在$+z$半球上，投影点就用（•）表示，如果它在$-z$半球上，投影点就用（○）表示．

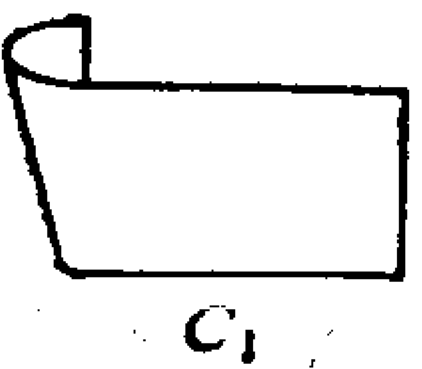
32种点群的形态图

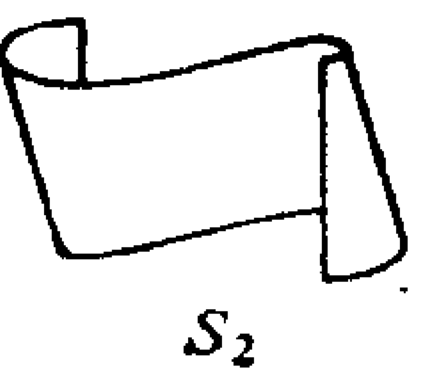
在这一附录中还给出了一系列形态图，其中每一个都具有32种结晶学点群之一的对称性．（选自Weinreich的著作*p*．25．）

三斜	单斜(第一种定向)	四方
$1(C_1)$	$2(C_2)$	$4(C_4)$
—	$m(C_{1h})$	$\bar{4}(S_4)$
$\bar{1}(S_2)$	$2/m(C_{2h})$	$4/m(C_{4h})$
单斜(第二种定向)	**正交**	
$2(C_2)$	$222(D_2)$	$422(D_4)$
$m(C_{1h})$	$mm2(C_{2v})$	$4mm(C_{4v})$
—	—	$\bar{4}2m(D_{2d})$
$2/m(C_{2h})$	$mmm(D_{2h})$	$4/mmm(D_{4h})$

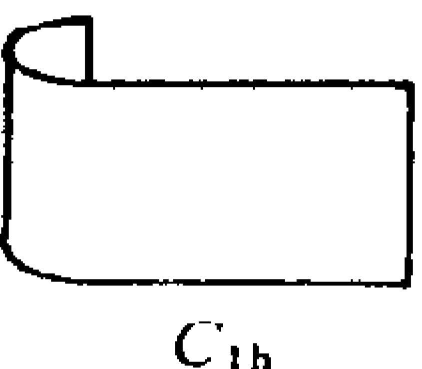
三方	六方	立方
3 (C_3)	6 (C_6)	23 (T)
—	$\bar{6}$ (C_{3h})	—
3 (S_6)	6/m (C_{6h})	m3 (T_h)
32 (D_3)	622 (D_6)	432 (O)
3m (C_{3v})	6mm (C_{6v})	—
—	$\bar{6}$m2 (D_{3h})	$\bar{4}$3m (T_d)
3m (D_{3d})	6/mmm (D_{6h})	m3n (O_h)

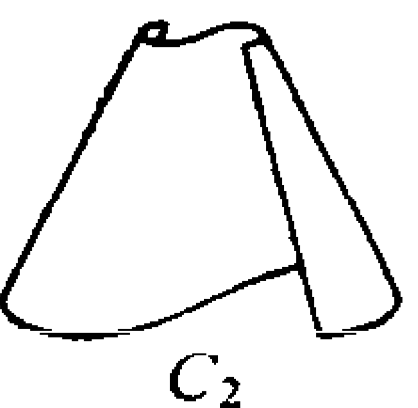
三斜

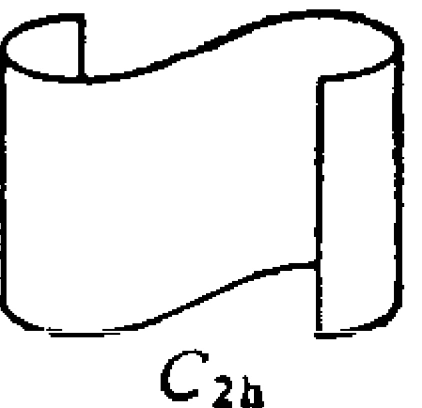

C_1


S_2

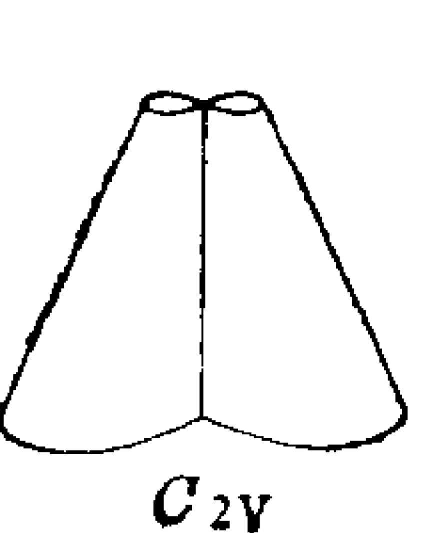
单斜

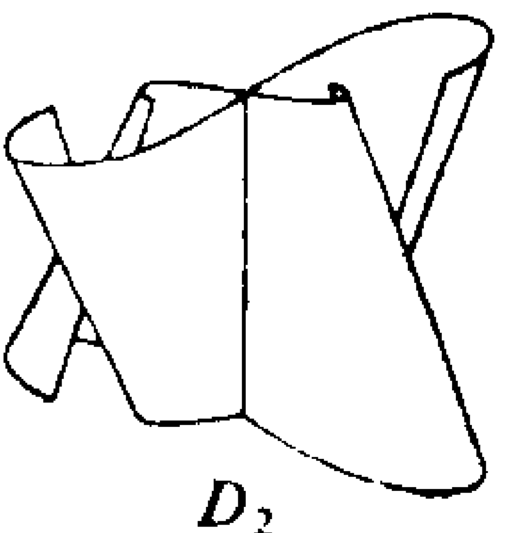

C_{1h}

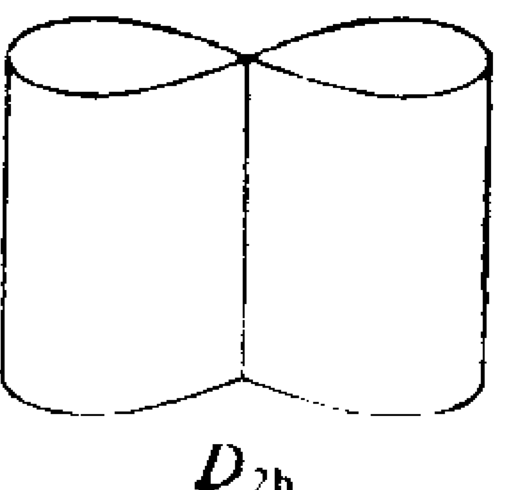

C_2


C_{2h}

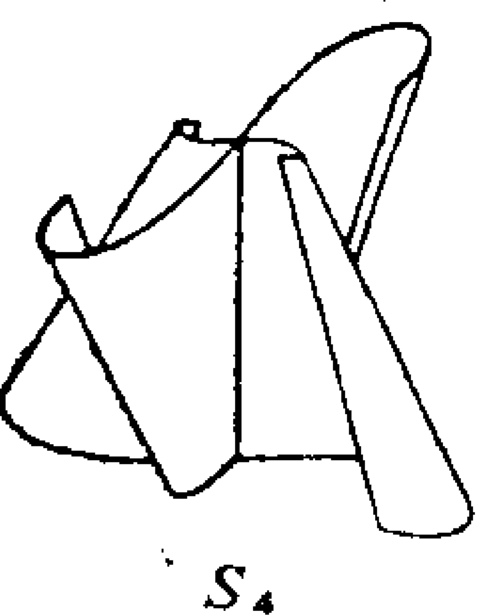
正交

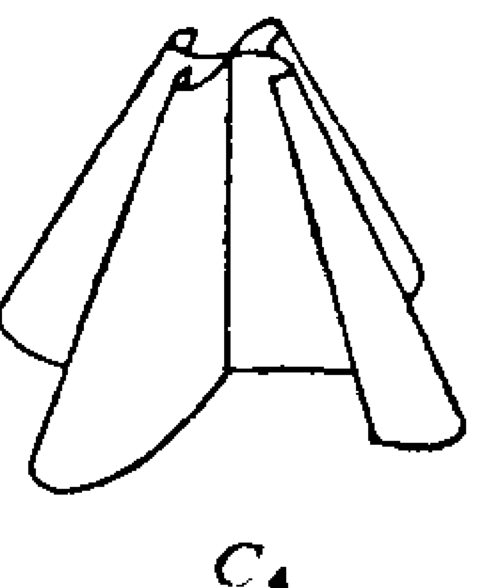

C_{2V}

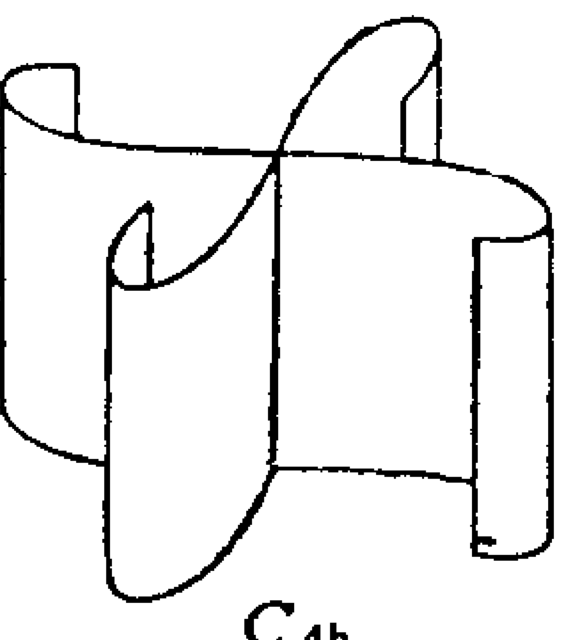

D_2

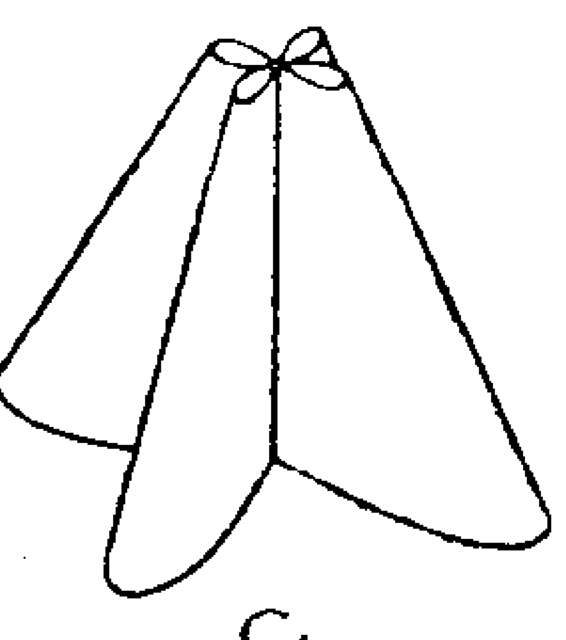

D_{2h}

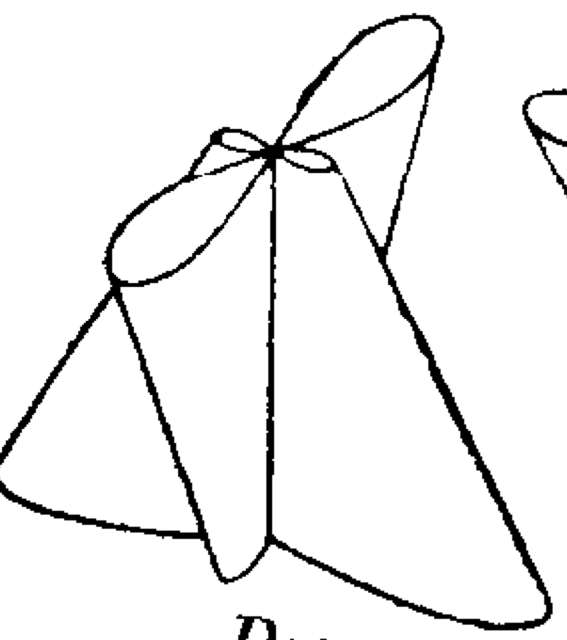
四方

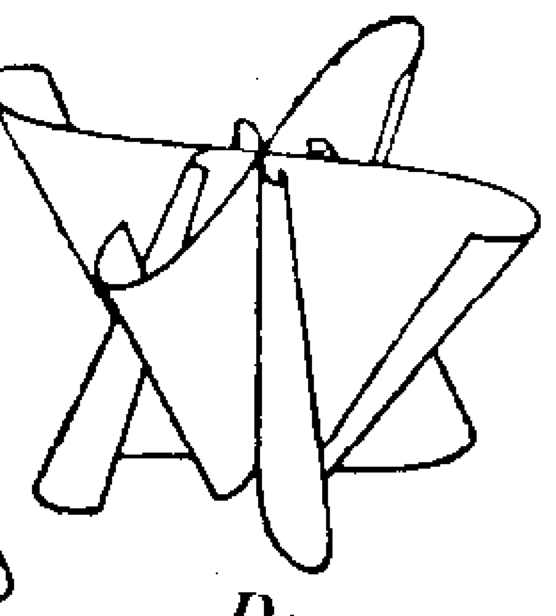

S_4

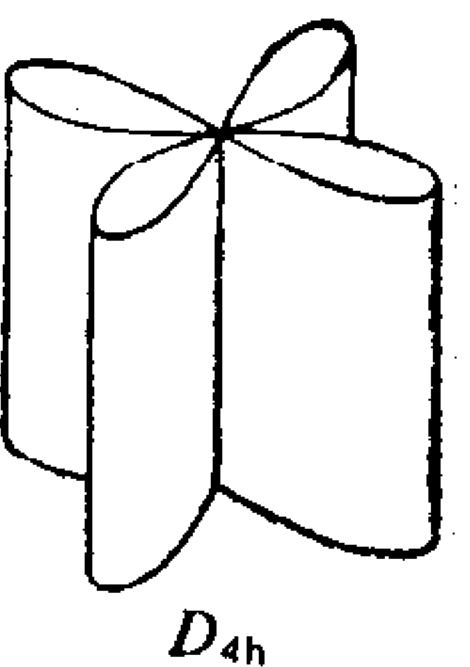

C_4


C_{4h}

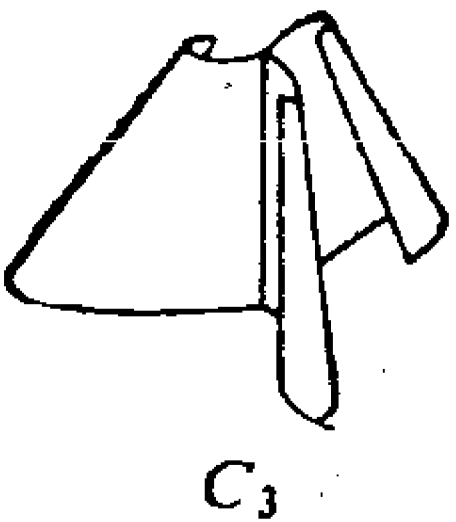

C_{4v}


D_{2d}

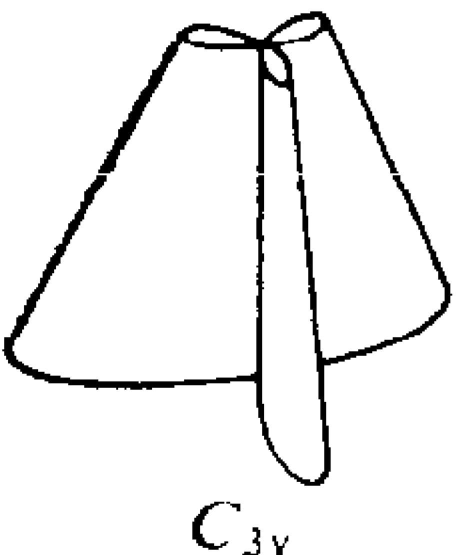

D_4


D_{4h}

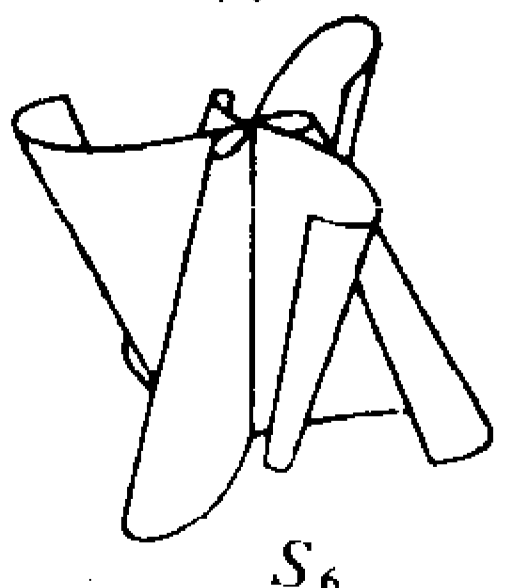
三方



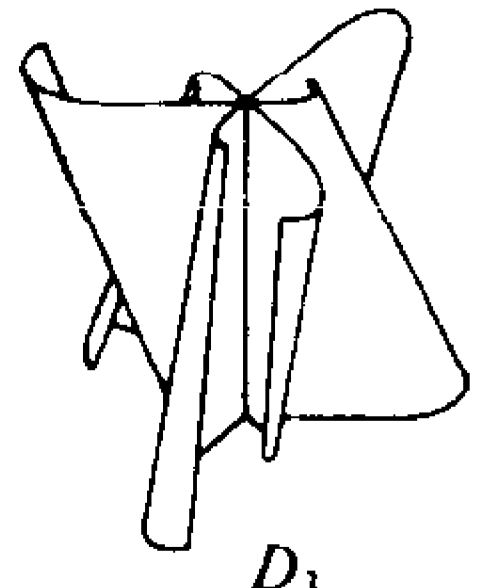
C_3



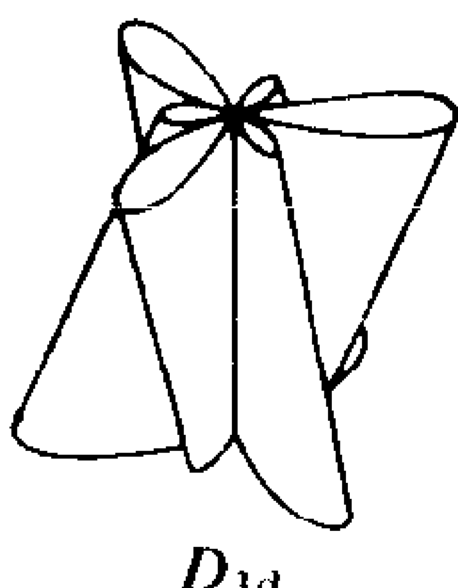
C_{3v}



S_6

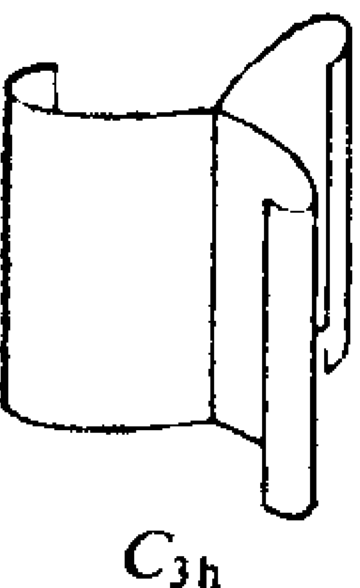


D_3

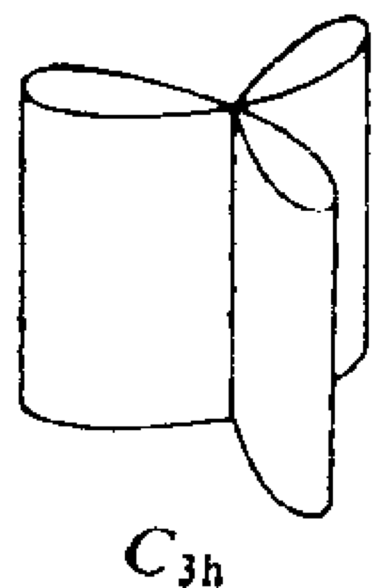


D_{3d}

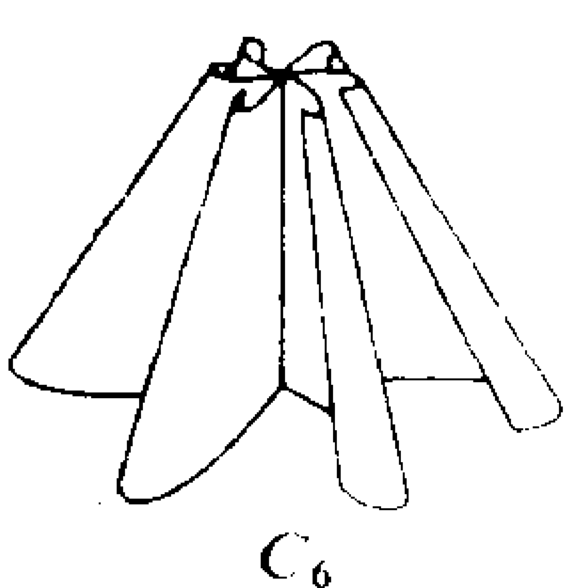
六方



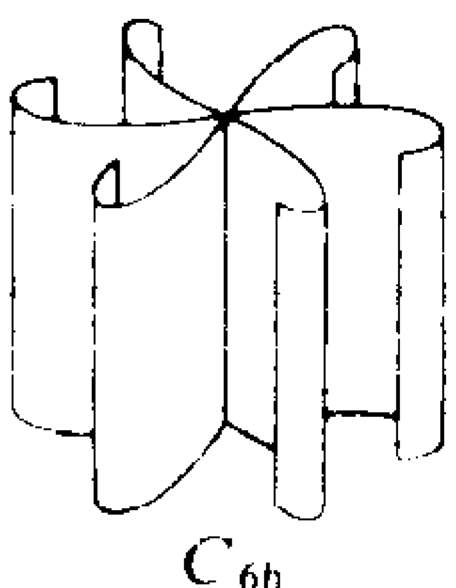
C_{3h}



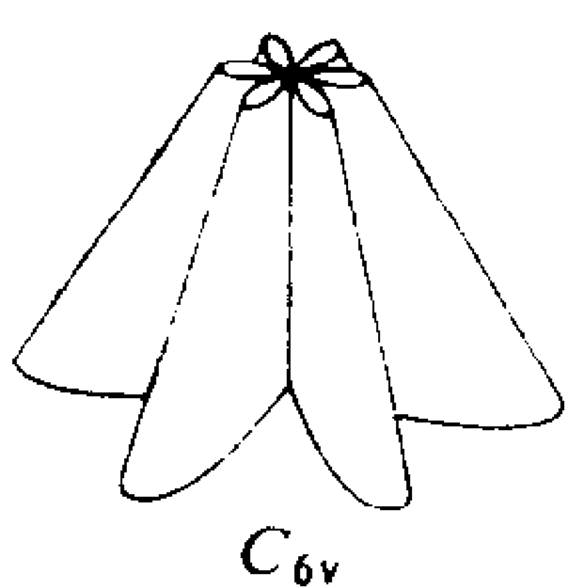
C_{3h}



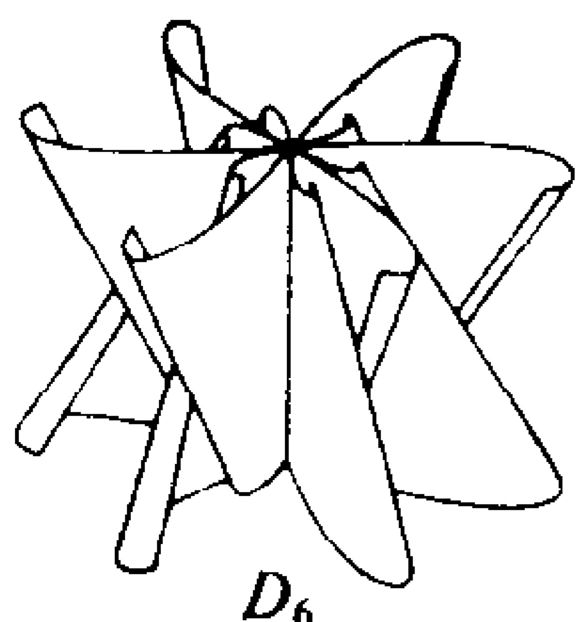
C_6



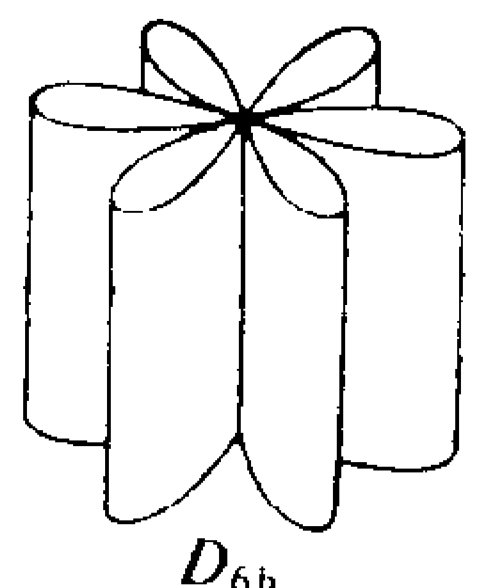
C_{6h}



C_{6v}

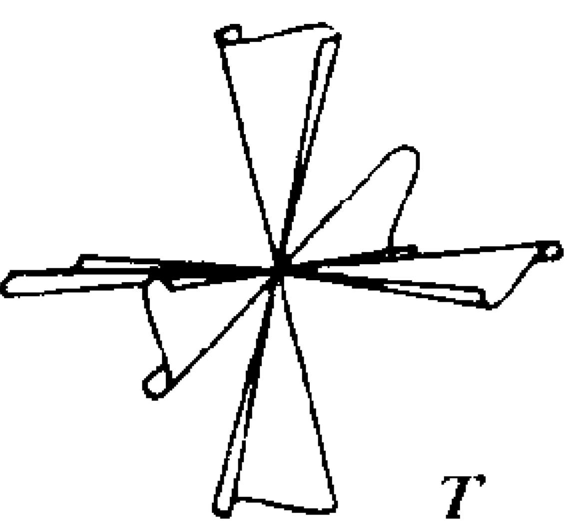


D_6

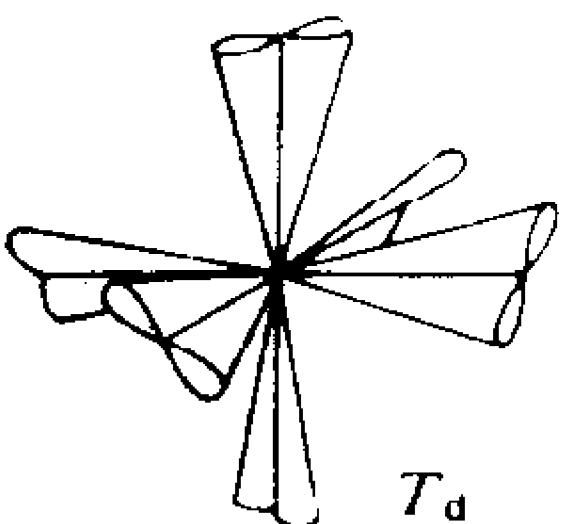


D_{6h}

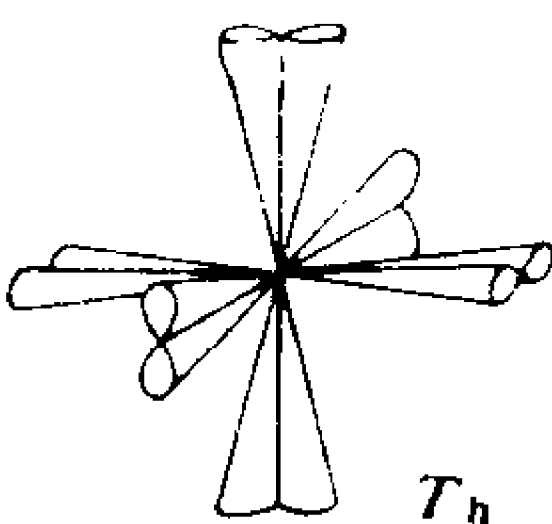
立方



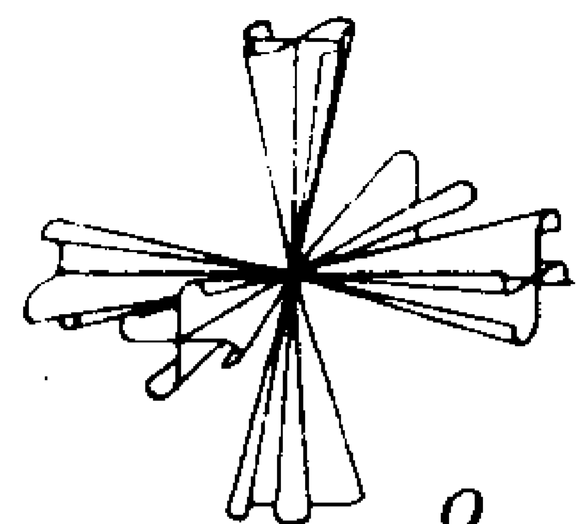
T



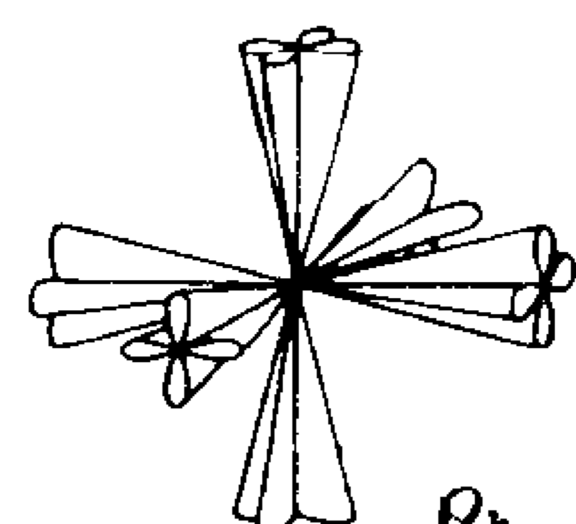
T_d



T_h



O



O_h

附 录 6

对称面符号

这里，给出了各种对称面的符号和特征，它选自国际表p. 49。

表 4.1.6 对称面符号

符号	对称面	图示符号		滑移特征
		垂直于投影面	平行于投影面	
m	反映面（镜面）	——	┐ ⟋	没有（注，如果平面在$z=\frac{1}{4}$的高度，就在符号旁边标明$\frac{1}{4}$。）
a, b	轴滑移面	- - - - - -	┐ ┐ ┐	沿[100]滑移a/2，或沿[010]滑移b/2；或沿〈100〉滑移。
c	轴滑移面	· · · · · ·	无	沿z轴滑移c/2，或在菱形轴中沿[111]滑移(a+b+c)/2。
n	对角滑移面（网）	-·-·-·-	┌	(a+b)/2，(b+c)/2，(c+a)/2，或(a+b+c)/2（四方和立方）。
d	"金刚石"滑移面	-→-·-·- / -·-·-→-	$\frac{1}{8}$ $\frac{3}{8}$	(a±b)/4、(b±c)/4、(c±a)/4或(a±b±c)/4（四方或立方）。参阅下面的注。

注：在"金刚石"滑移面中，平移部分是两种可能轴滑移中平移矢量和的一半。第一个图中的箭头表示的是当z分量为正时平移的水平分量方向。第二个图中的箭头表示的是滑移中平移的实际方向；与这一滑移面平行，总还有另一个金刚石滑移面，它与第一个滑移面的高度差为1/4，它的箭头指向单胞面的另一个对角线方向。

对称轴符号

这里，给出了各种对称轴的符号，它也选自国际表*p*. 50.

表 4.1.7 对 称 轴 符 号

符号	对称轴	图示符号	沿轴向的右手螺旋平移特征	符号	对称轴	图示符号	沿轴向的右手螺旋平移特征
1	一次旋转轴	无	无	4	四次旋转轴	◆	无
$\bar{1}$	一个反演轴	○	无				
2	二次旋转轴	(垂直于纸面)	无	4_1	四次螺旋轴		$c/4$
		(平行于纸面)		4_2			$2c/4$
				4_3			$3c/4$
2_1	二次螺旋轴	(平行于纸面)	$c/2$	$\bar{4}$	四次反演轴		无
			$a/2$或$b/2$	6	六次旋转轴	⬢	无
		(垂直于纸面)		6_1	六次螺旋轴		$c/6$
		以下均为垂直于纸面		6_2			$2c/6$
3	三次旋转轴	▲	无	6_3			$3c/6$
3_1	三次螺旋轴		$c/3$	6_4			$4c/6$
3_2			$2c/3$	6_5			$5c/6$
$\bar{3}$	三次反演轴		无	$\bar{6}$	六次反演轴		无

符号的顺序

在这个表中，总结了空间群符号(见附录 7)或点群符号，(见附录 4)中各个符号顺序的含意. 例如，在正交晶系中，$mm2$表示有两个镜面分别**垂直于**a和b，沿c有一个2次轴. 同样，在六方晶系中，$\bar{6}m2$表示沿c方向有一个$\bar{6}$轴，**垂直于**a、b和a＋b([110])方向有镜面，**垂直于**①a、b和a＋b方向有2次轴. 最后，在立方

① 原文误为平行于，已改正.——译者注.

晶系中，$\bar{4}3m$表示沿三个立方轴a、b、c方向有$\bar{4}$轴，沿体对角线〈111〉方向有四个3次轴，垂直于〈110〉方向有对角镜面。在$m3$中，第一个位置告诉我们有垂直于立方轴的镜面，第二个位置有沿体对角线方向的3次轴。第三个位置没有符号，这是由于在这种情况下沿〈110〉方向没有对称元素，当然，恒等元素除外。

晶系	在国际符号中的位置		
	1	2	3
三斜	只用一个符号		
单斜	第一种定向：c轴是唯一轴 第二种定向：b轴是唯一轴		
正交	2 或 $\bar{2}$ 沿a	2 或 $\bar{2}$ 沿b	2 或 $\bar{2}$ 沿c
四方	4 或 $\bar{4}$ 沿c	2 或 $\bar{2}$ 沿a和b	2 或 $\bar{2}$ 沿[110]和[1 1 0]
三方	3 或 $\bar{3}$ 沿c	2 或 $\bar{2}$ 沿a、b和[110]	2 或 $\bar{2}$ 垂直于a、b和[110]
六方	6 或 $\bar{6}$ 沿c	2 或 $\bar{2}$ 沿a、b和[110]	2 或 $\bar{2}$ 垂直于a、b和[110]
立方	4、$\bar{4}$、2 或 $\bar{2}$ 沿a、b和c	3 或 $\bar{3}$ 沿〈111〉	2 或 $\bar{2}$ 沿〈110〉

注：$\bar{2}$与垂直于$\bar{2}$轴的镜面m等价。

附　录　7

11对对形空间群

这里，用国际符号和熊夫利斯符号列出了11对左右对形的空间群。（当然，这些空间群都不可能含有镜面。）

$P3_1$	$P3_2$	C_3^2	C_3^3
$P4_1$	$P4_3$	C_4^2	C_4^4
$P6_1$	$P6_5$	C_6^2	C_6^3
$P6_2$	$P6_4$	C_6^4	C_6^5
$P3_112$	$P3_212$	D_3^3	D_3^5
$P3_121$	$P3_221$	D_3^4	D_3^6
$P4_122$	$P4_322$	D_4^3	D_4^7
$P4_12_12$	$P4_32_12$	D_4^4	D_4^8
$P6_122$	$P6_522$	D_6^2	D_6^3
$P6_422$	$P6_222$	D_6^5	D_6^6
$P4_332$	$P4_132$	O^6	O^7

230种空间群

这里，用空间群序号、熊夫利斯符号、标准的简略国际符号和标准的完全国际符号列出了230种空间群。空间群序号下面划一直线表示它是点式空间群。（选自国际表p. 545.）

三斜晶系

空间群序号	熊夫利斯符号	
1	C_1^1	$P1$
2	C_i^1	$P\bar{1}$

单斜晶系

空间群序号	熊夫利斯符号	z 轴是唯一轴（第一种定向）		y 轴是唯一轴（第二种定向）	
		简略国际符号	完全国际符号	简略国际符号	完全国际符号
3	C_2^1	$P2$	$P112$	$P2$	$P121$
4	C_2^2	$P2_1$	$P112_1$	$P2_1$	$P12_11$
5	C_2^3	$B2$	$B112$	$C2$	$C121$
6	C_s^1	Pm	$P11m$	Pm	$P1m1$
7	C_s^2	Pb	$P11b$	Pc	$P1c1$
8	C_s^3	Bm	$B11m$	Cm	$C1m1$
9	C_s^4	Bb	$B11b$	Cc	$C1c1$
10	C_{2h}^1	$P2/m$	$P11\frac{2}{m}$	$P2/m$	$P1\frac{2}{m}1$
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$	$P11\frac{2_1}{m}$	$P2_1/m$	$P1\frac{2_1}{m}1$
12	C_{2h}^3	$B2/m$	$B11\frac{2}{m}$	$C2/m$	$C1\frac{2}{m}1$
13	C_{2h}^4	$P2/b$	$P11\frac{2}{b}$	$P2/c$	$P1\frac{2}{c}1$
14	C_{2h}^5	$P2_1/b$	$P11\frac{2_1}{b}$	$P2_1/c$	$P1\frac{2_1}{c}1$
15	C_{2h}^6	$B2/b$	$B11\frac{2}{b}$	$C2/c$	$C1\frac{2}{c}1$

正　交　晶　系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
16	$D_2^1=V^1$	$P222$	$P222$
17	$D_2^2=V^2$	$P222_1$	$P222_1$
18	$D_2^3=V^3$	$P2_12_12$	$P2_12_12$
19	$D_2^4=V^4$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
20	$D_2^5=V^5$	$C222_1$	$C222_1$
21	$D_2^6=V^6$	$C222$	$C222$
22	$D_2^7=V^7$	$F222$	$F222$
23	$D_2^8=V^8$	$I222$	$I222$
24	$D_2^9=V^9$	$I2_12_12_1$	$I2_12_12_1$
25	C_{2v}^1	$Pmm2$	$Pmm2$
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1$	$Pmc2_1$
27	C_{2v}^3	$Pcc2$	$Pcc2$
28	C_{2v}^4	$Pma2$	$Pma2$
29	C_{2v}^5	$Pca2_1$	$Pca2_1$
30	C_{2v}^6	$Pnc2$	$Pnc2$
31	C_{2v}^7	$Pmn2_1$	$Pmn2_1$
32	C_{2v}^8	$Pba2$	$Pba2$
33	C_{2v}^9	$Pna2_1$	$Pna2_1$
34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$Pnn2$
35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	$Cmm2$
36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1$	$Cmc2_1$
37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$	$Ccc2$
38	C_{2v}^{14}	$Amm2$	$Amm2$
39	C_{2v}^{15}	$Abm2$	$Abm2$
40	C_{2v}^{16}	$Ama2$	$Ama2$
41	C_{2v}^{17}	$Aba2$	$Aba2$
42	C_{2v}^{18}	$Fmm2$	$Fmm2$
43	C_{2v}^{19}	$Fdd2$	$Fdd2$
44	C_{2v}^{20}	$Imm2$	$Imm2$
45	C_{2v}^{21}	$Iba2$	$Iba2$
46	C_{2v}^{22}	$Ima2$	$Ima2$
47	$D_{2h}^1=V_h^1$	$Pmmm$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
48	$D_{2h}^2=V_h^2$	$Pnnn$	$P\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$
49	$D_{2h}^3=V_h^3$	$Pccm$	$P\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
50	$D_{2h}^4=V_h^4$	$Pban$	$P\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$
51	$D_{2h}^5=V_h^5$	$Pmma$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$
52	$D_{2h}^6=V_h^6$	$Pnna$	$P\frac{2}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{a}$
53	$D_{2h}^7=V_h^7$	$Pmna$	$P\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2_1}{a}$
54	$D_{2h}^8=V_h^8$	$Pcca$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$
55	$D_{2h}^9=V_h^9$	$Pbam$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{a}\frac{2}{m}$
56	$D_{2h}^{10}=V_h^{10}$	$Pccn$	$P\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{c}\frac{2}{n}$
57	$D_{2h}^{11}=V_h^{11}$	$Pbcm$	$P\frac{2}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{m}$
58	$D_{2h}^{12}=V_h^{12}$	$Pnnm$	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$
59	$D_{2h}^{13}=V_h^{13}$	$Pmmn$	$P\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{m}\frac{2}{n}$
60	$D_{2h}^{14}=V_h^{14}$	$Pbcn$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$
61	$D_{2h}^{15}=V_h^{15}$	$Pbca$	$P\frac{2_1}{b}\frac{2_1}{c}\frac{2_1}{a}$

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
62	$D_{2h}^{16}=V_h^{16}$	$Pnma$	$P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2_1}{a}$	69	$D_{2h}^{23}=V_h^{23}$	$Fmmm$	$F\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
63	$D_{2h}^{17}=V_h^{17}$	$Cmcm$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$	70	$D_{2h}^{24}=V_h^{24}$	$Fddd$	$F\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$
64	$D_{2h}^{18}=V_h^{18}$	$Cmca$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{a}$	71	$D_{2h}^{25}=V_h^{25}$	$Immm$	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
65	$D_{2h}^{19}=V_h^{19}$	$Cmmm$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	72	$D_{2h}^{26}=V_h^{26}$	$Ibam$	$I\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$
66	$D_{2h}^{20}=V_h^{20}$	$Cccm$	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	73	$D_{2h}^{27}=V_h^{27}$	$Ibca$	$I\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$
67	$D_{2h}^{21}=V_h^{21}$	$Cmma$	$C\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	74	$D_{2h}^{28}=V_h^{28}$	$Imma$	$I\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$
68	$D_{2h}^{22}=V_h^{22}$	$Ccca$	$C\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$				

四　方　晶　系

空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号		空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号	
		a b c (标准的)	(a±b) (b∓a)c			a b c (标准的)	(a±b) (b∓a)c
75	C_4^1	$P4$	$C4$	87	C_{4h}^5	$I4/m$	$F4/m$
76	C_4^2	$P4_1$	$C4_1$	88	C_{4h}^6	$I4_1/a$	$F4_1/a$
77	C_4^3	$P4_2$	$C4_2$	89	D_4^1	$P422$	$C422$
78	C_4^4	$P4_3$	$C4_3$	90	D_4^2	$P42_12$	$C422_1$
79	C_4^5	$I4$	$F4$	91	D_4^3	$P4_122$	$C4_122$
80	C_4^6	$I4_1$	$F4_1$	92	D_4^4	$P4_12_12$	$C4_122_1$
81	S_4^1	$P\bar{4}$	$C\bar{4}$	93	D_4^5	$P4_222$	$C4_222$
82	S_4^2	$I\bar{4}$	$F\bar{4}$	94	D_4^6	$P4_22_12$	$C4_222_1$
83	C_{4h}^1	$P4/m$	$C4/m$	95	D_4^7	$P4_322$	$C4_322$
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$	$C4_2/m$	96	D_4^8	$P4_32_12$	$C4_322_1$
85	C_{4h}^3	$P4/n$	$C4/n$	97	D_4^9	$I422$	$F422$
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$	$C4_2/n$	98	D_4^{10}	$I4_122$	$F4_122$

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号 a b c (标准的)	国际符号 (a±b)(b∓a)c	空间群序号	熊夫利斯符号	国际符号 a b c (标准的)	国际符号 (a±b)(b∓a)c
99	C^1_{4v}	$P4mm$	$C4mm$	111	$D^1_{2d}=V^1_d$	$P\bar{4}2m$	$C\bar{4}m2$
100	C^2_{4v}	$P4bm$	$C4mb$	112	$D^2_{2d}=V^2_d$	$P\bar{4}2c$	$C\bar{4}c2$
101	C^3_{4v}	$P4_2cm$	$C4_2mc$	113	$D^3_{2d}=V^3_d$	$P\bar{4}2_1m$	$C\bar{4}m2_1$
102	C^4_{4v}	$P4_2nm$	$C4_2mn$	114	$D^4_{2d}=V^4_d$	$P\bar{4}2_1c$	$C\bar{4}c2_1$
103	C^5_{4v}	$P4cc$	$C4cc$	115	$D^5_{2d}=V^5_d$	$P\bar{4}m2$	$C\bar{4}2m$
104	C^6_{4v}	$P4nc$	$C4cn$	116	$D^6_{2d}=V^6_d$	$P\bar{4}c2$	$C\bar{4}2c$
105	C^7_{4v}	$P4_2mc$	$C4_2cm$	117	$D^7_{2d}=V^7_d$	$P\bar{4}b2$	$C\bar{4}2b$
106	C^8_{4v}	$P4_2bc$	$C4_2cb$	118	$D^8_{2d}=V^8_d$	$P\bar{4}n2$	$C\bar{4}2n$
107	C^9_{4v}	$I4mm$	$F4mm$	119	$D^9_{2d}=V^9_d$	$I\bar{4}m2$	$F\bar{4}2m$
108	C^{10}_{4v}	$I4cm$	$F4mc$	120	$D^{10}_{2d}=V^{10}_d$	$I\bar{4}c2$	$F\bar{4}2c$
109	C^{11}_{4v}	$I4_1md$	$F4_1dm$	121	$D^{11}_{2d}=V^{11}_d$	$I\bar{4}2m$	$F\bar{4}m2$
110	C^{12}_{4v}	$I4_1cd$	$F4_1dc$	122	$D^{12}_{2d}=V^{12}_d$	$I\bar{4}2d$	$F\bar{4}d2$

四 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号 a b c(标准的)	简略国际符号 (a±b)(b∓a)c	完全国际符号 a b c	完全国际符号 (a±b)(b∓a)c
123	D^1_{4h}	$P4/mmm$	$C4/mmm$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
124	D^2_{4h}	$P4/mcc$	$C4/mcc$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
125	D^3_{4h}	$P4/nbm$	$C4/nmb$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{b}$
126	D^4_{4h}	$P4/nnc$	$C4/ncn$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{c}\frac{2}{n}$
127	D^5_{4h}	$P4/mbm$	$C4/mmb$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2_1}{b}$
128	D^6_{4h}	$P4/mnc$	$C4/mcn$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{n}$
129	D^7_{4h}	$P4/nmm$	$C4/nmm$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{m}\frac{2_1}{m}$

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号		完全国际符号	
		a b c(标准的)	(a±b)(b∓a)c	a b c	(a±b)(b∓a)c
130	D_{4h}^{8}	$P4/ncc$	$C4/ncc$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$	$C\frac{4}{n}\frac{2}{c}\frac{2_1}{c}$
131	D_{4h}^{9}	$P4_2/mmc$	$C4_2/mcm$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	$C4_2/mmc$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	$C4_2/ncb$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_2}{n}\frac{2}{c}\frac{2}{b}$
134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nnm$	$C4_2/nmn$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_2}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{n}$
135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$	$C4_2/mcb$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2_1}{b}$
136	D_{4h}^{14}	$P4_2/mnm$	$C4_2/mmn$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2_1}{n}$
137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$C4_2/ncm$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{c}$	$C\frac{4_2}{n}\frac{2}{c}\frac{2_1}{m}$
138	D_{4h}^{16}	$P4_2/ncm$	$C4_2/nmc$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$	$C\frac{4_2}{n}\frac{2}{m}\frac{2_1}{c}$
139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$F4/mmm$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$F\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	$F4/mmc$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$F\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
141	D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	$F4_1/adm$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$	$F\frac{4_1}{a}\frac{2}{d}\frac{2}{m}$
142	D_{4h}^{20}	$I4_1/acd$	$F4_1/adc$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$	$F\frac{4_1}{a}\frac{2}{d}\frac{2}{c}$

三 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
143	C_3^1	$P3$		149	D_3^1	$P312$	
144	C_3^2	$P3_1$		150	D_3^2	$P321$	
145	C_3^3	$P3_2$		151	D_3^3	$P3_112$	
146	C_3^4	$R3$		152	D_3^4	$P3_121$	
147	C_{3i}^1	$P\bar{3}$		153	D_3^5	$P3_212$	
148	C_{3i}^2	$R\bar{3}$		154	D_3^6	$P3_221$	

续表

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
155	D_3^7	$R32$		162	D_{3d}^1	$P\bar{3}1m$	$P\bar{3}1\frac{2}{m}$
156	C_{3v}^1	$P3m1$		163	D_{3d}^2	$P\bar{3}1c$	$P\bar{3}1\frac{2}{c}$
157	C_{3v}^2	$P31m$		164	D_{3d}^3	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}\frac{2}{m}1$
158	C_{3v}^3	$P3c1$		165	D_{3d}^4	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}\frac{2}{c}1$
159	C_{3v}^4	$P31c$		166	D_{3d}^5	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}\frac{2}{m}$
160	C_{3v}^5	$R3m$		167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}\frac{2}{c}$
161	C_{3v}^6	$R3c$					

六　方　晶　系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
168	C_6^1	$P6$		182	D_6^6	$P6_322$	
169	C_6^2	$P6_1$		183	C_{6v}^1	$P6mm$	
170	C_6^3	$P6_5$		184	C_{6v}^2	$P6cc$	
171	C_6^4	$P6_2$		185	C_{6v}^3	$P6_3cm$	
172	C_6^5	$P6_4$		186	C_{6v}^4	$P6_3mc$	
173	C_6^6	$P6_3$		187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	
174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$		188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$	
175	C_{6h}^1	$P6/m$		189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$	
176	C_{6h}^2	$P6_3/m$		190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$	
177	D_6^1	$P622$		191	D_{6h}^1	$P6/mmm$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$
178	D_6^2	$P6_122$		192	D_{6h}^2	$P6/mcc$	$P\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$
179	D_6^3	$P6_522$		193	D_{6h}^3	$P6_3/mcm$	$P\frac{6_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$
180	D_6^4	$P6_222$		194	D_{6h}^4	$P6_3/mmc$	$P\frac{6_1}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$
181	D_6^5	$P6_422$					

立 方 晶 系

空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号	空间群序号	熊夫利斯符号	简略国际符号	完全国际符号
195	T^1	$P23$		214	O^8	$I4_132$	
196	T^2	$F23$		215	T_d^1	$P\bar{4}3m$	
197	T^3	$I23$		216	T_d^2	$F\bar{4}3m$	
198	T^4	$P2_13$		217	T_d^3	$I\bar{4}3m$	
199	T^5	$I2_13$		218	T_d^4	$P\bar{4}3n$	
200	T_h^1	$Pm3$	$P\frac{2}{m}\bar{3}$	219	T_d^5	$F\bar{4}3c$	
201	T_h^2	$Pn3$	$P\frac{2}{n}\bar{3}$	220	T_d^6	$I\bar{4}3d$	
202	T_h^3	$Fm3$	$F\frac{2}{m}\bar{3}$	221	O_h^1	$Pm3m$	$P\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
203	T_h^4	$Fd3$	$F\frac{2}{d}\bar{3}$	222	O_h^2	$Pn3n$	$P\frac{4}{n}\bar{3}\frac{2}{n}$
204	T_h^5	$Im3$	$I\frac{2}{m}\bar{3}$	223	O_h^3	$Pm3n$	$P\frac{4_1}{m}\bar{3}\frac{2}{n}$
205	T_h^6	$Pa3$	$P\frac{2_1}{a}\bar{3}$	224	O_h^4	$Pn3m$	$P\frac{4_1}{n}\bar{3}\frac{2}{m}$
206	T_h^7	$Ia3$	$I\frac{2_1}{a}\bar{3}$	225	O_h^5	$Fm3m$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
207	O^1	$P432$		226	O_h^6	$Fm3c$	$F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{c}$
208	O^2	$P4_232$		227	O_h^7	$Fd3m$	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{m}$
209	O^3	$F432$		228	O_h^8	$Fd3c$	$F\frac{4_1}{d}\bar{3}\frac{2}{c}$
210	O^4	$F4_132$		229	O_h^9	$Im3m$	$I\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$
211	O^5	$I432$		230	O_h^{10}	$Ia3d$	$I\frac{4_1}{a}\bar{3}\frac{2}{d}$
212	O^6	$P4_332$					
213	O^7	$P4_132$					

附　录　8

32种点群的特征标表

在这些表中我们总是把每一种点群的符号写在每个表的左上角。对称元素在特征标表中总是按类归类的，并采用熊夫利斯符号。这种符号本身就给出了分类的类型。不可约表示采用Mulliken符号或化学符号。一维不可约表示标以字母A或P，二维不可约表示标为E，三维不可约表示标为T（有些作者用F）。含有反演中心的点群再加上脚标g和u。在反演操作下，如果不可约表示是对称的(变换为自身的+1倍)，则所加脚标是g(偶)，如果是反对称的，则所加脚标是u(非偶)。数字脚标的说明，可参阅 Wilson、Decius和Cross的著作附录10。许多关于群论方面的书都有特征标表的详细说明，例如Burns著作中的第4-2节。

无轴群

$1(C_1)$	E
A	1

$\bar{1}(S_2)$	E	i		
A_g	1	1	$R_x,\ R_y,\ R_z$	$\begin{cases} x^2,\ y^2,\ z^2 \\ xy,\ xz,\ yz \end{cases}$
A_u	1	-1	$x,\ y,\ z$	

$m(C_{1h})$	E	σ_h		
A'	1	1	$x,\ y,\ R_z$	$\begin{cases} x^2,\ y^2 \\ z^2,\ xy \end{cases}$
A''	1	-1	$z,\ R_x,\ R_y$	$yz,\ xz$

C_n群

$2(C_2)$	E	$C_2(z)$		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

$3(C_3)$	E	$C_3(z)$	C_3^2	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy;\ R_x+iR_y\\x-iy;\ R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	$(x^2-y^2,\ xy)$ $(yz,\ xz)$

$4(C_4)$	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy;\ R_x+iR_y\\x-iy;\ R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	$(yz,\ xz)$

$6(C_6)$	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$	
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy;\ R_z+iR_y\\x-iy;\ R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	$(xz,\ yz)$
E_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}\right\}$		$(x^2-y^2,\ xy)$

C_{nv}群

$mm2(C_{2v})$	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

$3m(C_{3v})$	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	-1	R_x	
E	2	-1	0	$(x,y)\ (R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy)(xz,yz)$

$4mm(C_{4v})$	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

$6mm(C_{6v})$	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2,z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x,y)\ (R_x,R_y)$	$(xz,\ yz)$
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2,-y^2,xy)$

C_{nh}群

$2/m(C_{2h})$	E	$C_2(z)$	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$x^2,\ y^2,\ z^2,\ xy$
B_g	1	-1	1	-1	$R_x,\ R_y$	$xz,\ yz$
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	$x,\ y$	

$\bar{6}(C_{3h})$	E	$C_3(z)$	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy\\x-iy\end{matrix}\right\}$	(x^2-y^2, xy)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}R_x+iR_y\\R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	(xz, yz)

$4/m(C_{4h})$	E	$C_4(z)$	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}R_x+iR_y\\R_x-iR_y\end{matrix}\right\}$	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}x+iy\\x-iy\end{matrix}\right\}$	

D_n群

$222(D_2)$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, R_z	xy
B_2	1	-1	1	-1	y, R_y	xz
B_3	1	-1	-1	1	x, R_x	yz

$422(D_4)$	E	$2C_4(z)$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	z, R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{nd}群

$\bar{4}2m(D_{2d})$	E	$2S_4$	$C_2(z)$	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,\ y)\ (R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

$\bar{3}m(D_{3d})$	E	$2C_3$	$3C_2'$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	$(x,\ y)$	

D_{nh}群

$mmm(D_{2h})$	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x

$\bar{6}m2(D_{3h})$	E	$2C_3(z)$	$3C_2'$	$\sigma_h(xy)$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

$4/mmm$ (D_{4h})	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

$6/mmm$ (D_{6h})	E	$2C_6$ (z)	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h (xy)	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

S_n群

$\bar{4}(S_4)$	E	S_4	$C_2(z)$	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
E	$\{$1	i	-1	$-i$	$x+iy$; R_x+iR_y $\}$	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	$x-iy$; R_x-iR_y	

$\bar{3}(S_6)$	E	$C_3(z)$	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	$\{$1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	R_x+iR_y $\}$	$(x^2-y^2,xy)(xz,yz)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε	R_x-iR_y	
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\{$1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$x+iy$ $\}$	
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$x-iy$	

立方群

$23(T)$	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	$\{$1	ε	ε^*	1$\}$		$(x^2-y^2,2z^2-x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	-1	$(x,y,z),(R_x,R_y,R_z)$	(xy,xz,yz)

$m3(T_h)$	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6^5$	$4S_6$	$3\sigma_h$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E_g	$\{$1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1$\}$		$(x^2-y^2,2z^2-x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		
T_g	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R_x,R_y,R_z)	(xy,xz,yz)
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
E_u	$\{$1	ε	ε^*	1	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-1\}$		
	1	ε^*	ε	1	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1		
T_u	3	0	0	-1	-3	0	0	1	(x,y,z)	

$\bar{4}3m(T_d)$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

432(O)	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2(\equiv C_4^2)$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	-1	-1	1		
E	2	-1	0	0	2		$(x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z)(R_x, R_y, R_z)$	
T_2	3	0	1	-1	-1		(xy, xz, yz)

$m3m$ (O_h)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

以上各表中的不可约表示，我们所使用的都是Mulliken符号。下面举几个例子，将Mulliken符号和Bethe符号以及Bouckaert-Smoluchowski-Wigner符号作一个对照。

O_h			D_{4h}		
Mulliken（化学符号）	Bethe	BSW	Mulliken（化学符号）	Bethe	BSW
A_{1g}	Γ_1^+	Γ_1	A_{1g}	Γ_1^+	M_1
A_{2g}	Γ_2^+	Γ_2	A_{2g}	Γ_2^+	M_2
E_g	Γ_3^+	Γ_{12}	B_{1g}	Γ_3^+	M_3
T_{1g}	Γ_4^+	Γ_{15}'	B_{2g}	Γ_4^+	M_4
T_{2g}	Γ_5^+	Γ_{25}'	E_g	Γ_5^+	M_5
A_{1u}	Γ_1^-	Γ_1'	A_{1u}	Γ_1^-	M_1'
A_{2u}	Γ_2^-	Γ_2'	A_{2u}	Γ_2^-	M_2'
E_u	Γ_3^-	Γ_{12}'	B_{1u}	Γ_3^-	M_3'
T_{1u}	Γ_4^-	Γ_{15}	B_{2u}	Γ_4^-	M_4'
T_{2u}	Γ_5^-	Γ_{25}	E_u	Γ_5^-	M_5'

附 录 9

230种空间群的对称操作

这里，选自Kovalev著作的这些表，指出了全部空间群的对称操作是如何写出的．正如6-5d节所讨论过的，这些对称操作全都是相对于单胞中同一个固定原点的，在那一节中，也还讨论了有关这些表的其它问题．Kovalev的著作中还含有大量其它资料，包括与布里渊区中所有特殊点和特殊线有关的单群和双群表示表．但需注意，在Kovalev表中，所有的面和方向指数都是写在圆弧号之中的．（此处选用的表已经取得出版者Gordon和Breach的同意．）（在以下各表中也已引用了 J．L．Warren 所作的修正，原文发表于*Rev．Mod．Phys．*40，38(1968)．）

A．O_h类．这是直角坐标的第一个晶系．对称元素有：

$h_1=(x, y, z)$——恒等变换

$h_2=(x, \bar{y}, \bar{z})$——绕(1，0，0)旋转180°

$h_3=(\bar{x}, y, \bar{z})$——绕(0，1，0)旋转180°

$h_4=(\bar{x}, \bar{y}, z)$——绕(0，0，1)旋转180°

$h_5=(y, z, x)$——绕(1，1，1)旋转240°

$h_6=(y, \bar{z}, \bar{x})$——绕(1，1，$\bar{1}$)旋转120°

$h_7=(\bar{y}, z, \bar{x})$——绕($\bar{1}$，1，1)旋转120°

$h_8=(\bar{y}, \bar{z}, x)$——绕(1，$\bar{1}$，1)旋转120°

$h_9=(z, x, y)$——绕(1，1，1)旋转120°

$h_{10}=(z, \bar{x}, \bar{y})$——绕(1，$\bar{1}$，1)旋转240°

$h_{11}=(\bar{z}, x, \bar{y})$——绕(1，1，$\bar{1}$)旋转240°

$h_{12}=(\bar{z},\ \bar{x},\ y)$——绕$(\bar{1},\ 1,\ 1)$旋转240°

$h_{13}=(\bar{y},\ \bar{x},\ \bar{z})$——绕$(\bar{1},\ 1,\ 0)$旋转180°

用h_{13}元素右乘上列各元素，依次得到对称元素h_{14}、h_{15}、…、h_{24}，即$h_{j+12}=h_j\cdot h_{13}$。这些元素是：

$h_{14}=(\bar{y},\ x,\ z)$——绕$(0,\ 0,\ 1)$旋转90°

$h_{15}=(y,\ \bar{x},\ z)$——绕$(0,\ 0,\ 1)$旋转270°

$h_{16}=(y,\ x,\ \bar{z})$——绕$(1,\ 1,\ 0)$旋转180°

$h_{17}=(\bar{x},\ \bar{z},\ \bar{y})$——绕$(0,\ \bar{1},\ 1)$旋转180°

$h_{18}=(\bar{x},\ z,\ y)$——绕$(0,\ 1,\ 1)$旋转180°

$h_{19}=(x,\ \bar{z},\ y)$——绕$(1,\ 0,\ 0)$旋转90°

$h_{20}=(x,\ z,\ \bar{y})$——绕$(1,\ 0,\ 0)$旋转270°

$h_{21}=(\bar{z},\ \bar{y},\ \bar{x})$——绕$(\bar{1},\ 0,\ 1)$旋转180°

$h_{22}=(\bar{z},\ y,\ x)$——绕$(0,\ 1,\ 0)$旋转270°

$h_{23}=(z,\ \bar{y},\ x)$——绕$(1,\ 0,\ 1)$旋转180°

$h_{24}=(z,\ y,\ \bar{x})$——绕$(0,\ 1,\ 0)$旋转90°

$h_{25}=(\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z})$——反演

如果再用反演乘上列全部元素，我们就得到O_h类中剩下的全部对称元素，即$h_{24+k}=h_k\cdot h_{25}=h_{25}\cdot h_k(k=1、2、\cdots、24)$，

$h_{26}=(\bar{x},\ y,\ z)$——对$(1,\ 0,\ 0)$面的反映

$h_{27}=(x,\ \bar{y},\ z)$——对$(0,\ 1,\ 0)$面的反映

$h_{28}=(x,\ y,\ \bar{z})$——对$(0,\ 0,\ 1)$面的反映

$h_{29}=h_5\cdot h_{25}=(\bar{y},\ \bar{z},\ \bar{x})$，

$h_{30}=h_6\cdot h_{25}=(\bar{y},\ z,\ x)$，

$h_{31}=h_7\cdot h_{25}=(y,\ \bar{z},\ x)$，

$h_{32}=h_8\cdot h_{25}=(y,\ z,\ \bar{x})$，

$h_{33}=h_9\cdot h_{25}=(\bar{z},\ \bar{x},\ \bar{y})$，

$h_{34}=h_{10}\cdot h_{25}=(\bar{z},\ x,\ y)$，

$h_{35} = h_{11} \cdot h_{25} \quad = (z, \bar{x}, y)$,

$h_{36} = h_{12} \cdot h_{25} \quad = (z, x, \bar{y})$,

$h_{37} = (y, x, z)$——对$(\bar{1}, 1, 0)$面的反映，

$h_{38} = (y, \bar{x}, \bar{z})$——绕$(0, 0, 1)$方向的270°镜象旋转，

$h_{39} = (\bar{y}, x, \bar{z})$——绕$(0, 0, 1)$方向的90°镜象旋转，

$h_{40} = (\bar{y}, \bar{x}, z)$——对$(1, 1, 0)$面的反映，

$h_{41} = (x, z, y)$——对$(0, \bar{1}, 1)$面的反映，

$h_{42} = (x, \bar{z}, \bar{y})$——对$(0, 1, 1)$面的反映，

$h_{43} = (\bar{x}, z, \bar{y})$——绕$(1, 0, 0)$方向的270°镜象旋转，

$h_{44} = (\bar{x}, \bar{z}, y)$——绕$(1, 0, 0)$方向的90°镜象旋转，

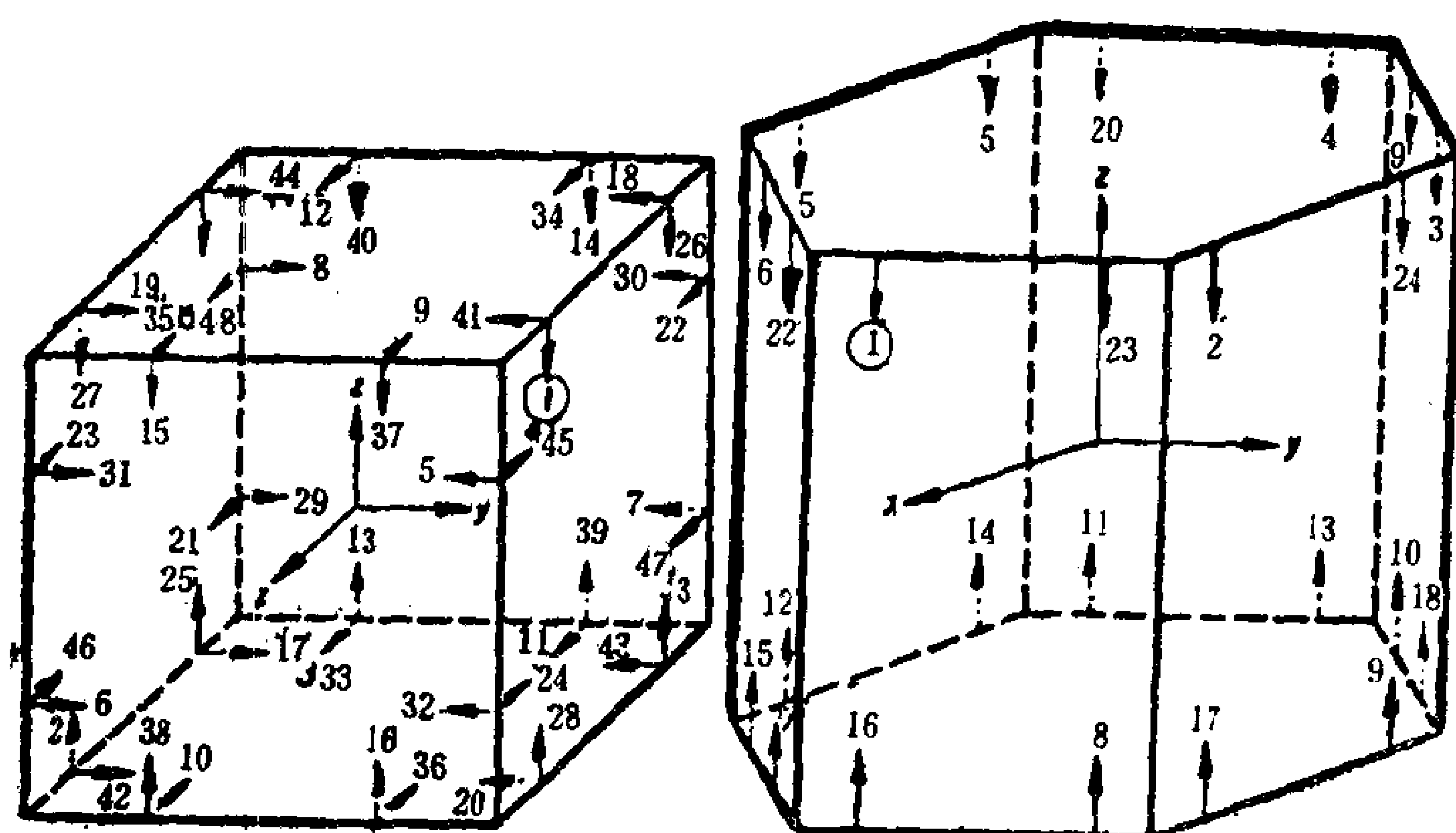
$h_{45} = (z, y, x)$——对$(\bar{1}, 0, 1)$面的反映，

$h_{46} = (z, \bar{y}, \bar{x})$——绕$(0, 1, 0)$方向的90°镜象旋转，

$h_{47} = (\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$——对$(1, 0, 1)$面的反映，

$h_{48} = (\bar{z}, \bar{y}, x)$——绕$(0, 1, 0)$方向的270°镜象旋转，

为了表示得更明析，我们画出了一个立方体图，如图1a所示．在这个图的表面上，我们表示出了由点1出发经过点群O_h相应元素h作用后所得到的全部点．在这里，我们实际上已经给出了



(a)　　图1　O_h类和D_{6h}类对称操作图示　　(b)

O_h类中元素h_1、h_2、…、h_{24} 的乘法表（由此导出的是点群O）。至于O_h中其余元素的乘法规律，则是：如果

$$h_j h_k = h_l, \ (j, \ k, \ l = 1、2、\cdots、24),$$

则有

$$h_{j+24} \cdot h_k = h_j \cdot h_{k+24} = h_{l+24},$$
$$h_{j+24} \cdot h_{k+24} = h_l.$$

B. D_{6h} 类．这里所用的是斜坐标系．z 轴为 6 次轴方向，它与x轴和y轴成直角．x轴和y轴之间夹角为120°．各个坐标轴方向的单位矢量为$\mathbf{e}_x$、$\mathbf{e}_y$、$\mathbf{e}_z$．对于每一个对称元素，由三个数给出的数组代表把$\mathrm{x}e_x + \mathrm{y}e_y + \mathrm{z}e_z$变换成新矢量的坐标．这些对称元素是：

$h_1 = (x, \ y, \ z)$ ——恒等变换

$h_2 = (x-y, \ x, \ z)$ ——绕(0, 0, 1)旋转60°，

$h_3 = (\bar{y}, \ x-y, \ z)$ ——绕(0, 0, 1)旋转120°，

$h_4 = (\bar{x}, \ \bar{y}, \ z)$ ——绕(0, 0, 1)旋转180°，

$h_5 = (y-x, \ \bar{y}, \ z)$ ——绕(0, 0, 1)旋转240°，

$h_6 = (y, \ y-x, \ z)$ ——绕(0, 0, 1)旋转300°，

$h_7 = (\bar{x}, \ y-x, \ \bar{z})$ ——绕(0, 1, 0)旋转180°，

$h_8 = (\bar{y}, \ \bar{x}, \ \bar{z})$ ——绕($\bar{1}$, 1, 0)旋转180°，

$h_9 = (x-y, \ \bar{y}, \ \bar{z})$ ——绕(1, 0, 0)旋转180°，

$h_{10} = (x, \ x-y, \ \bar{z})$ ——绕(2, 1, 0)旋转180°，

$h_{11} = (y, \ x, \ \bar{z})$ ——绕(1, 1, 0)旋转180°，

$h_{12} = (y-x, \ y, \ \bar{z})$ ——绕(1, 2, 0)旋转180°，

$h_{13} = (\bar{x}, \ \bar{y}, \ \bar{z})$ ——反演，

$h_{14} = (y-x, \ \bar{x}, \ \bar{z})$ ——绕(0, 0, 1)方向的240°镜象旋转，

$h_{15} = (y, \ y-x, \ \bar{z})$ ——绕(0, 0, 1)方向的300°镜象旋转，

$h_{16} = (x, \ y, \ \bar{z})$ ——对(0, 0, 1)面的反映，

$h_{17} = (x-y, \ x, \ \bar{z})$ ——绕(0, 0, 1)方向60°镜象旋转，

$h_{18}=(\bar{y},\ x-y,\ z)$ ——绕(0，0，1)方向120°镜象旋转，

$h_{19}=(x,\ x-y,\ z)$ ——对(0，1，0)面的反映，

$h_{20}=(y,\ x,\ z)$ ——对(1，1，0)面的反映，

$h_{21}=(y-x,\ y,\ z)$ ——对(1，0，0)面的反映，

$h_{22}=(\bar{x},\ y-x,\ z)$ ——对(2，1，0)面的反映，

$h_{23}=(\bar{y},\ \bar{x},\ z)$ ——对(1，1，0)面的反映，

$h_{24}=(x-y,\ \bar{y},\ z)$ ——对(1，2，0)面的反映.

图1b所示是一个六方柱，其上表示出从点1出发经过旋转或镜象旋转操作所得到的全部点.

这里，实际上也已给出了D_{6h}类所有元素的乘法表.

2. 布拉菲点阵

这里，我们用下列符号来描述晶体的布拉菲点阵：用$\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$表示点阵的基本周期，用$2\tau_x$、$2\tau_y$、$2\tau_z$表示直角坐标系中相应轴方向的点阵周期.

三 斜 晶 系

Γ_{tr}——简单点阵，矢量$\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$之间有不同的角度.

单 斜 晶 系

Γ_m——简单点阵，$\mathbf{a}_1$在$z=0$平面内，$\mathbf{a}_2=(0,\ 2\tau_y,0)$，$\mathbf{a}_3=(0,\ 0,\ 2\tau_z)$.

Γ_m^b——侧面心，$\mathbf{a}_1$在$z=0$平面内，$\mathbf{a}_2=(0,\ \tau_y,\ -\tau_z)$，$\mathbf{a}_3=(0,\ \tau_y,\ \tau_z)$.

正 交 晶 系

Γ_0——简单点阵，　$\mathbf{a}_1=(2\tau_x,0,0)$，　$\mathbf{a}_2=(0,2\tau_y,0)$，
$\mathbf{a}_3=(0,0,2\tau_z)$.

Γ_0^b——底心点阵， $a_1=(\tau_x,\tau_y,0)$， $a_2=(-\tau_x,\tau_y,0)$，

$a_3=(0,0,2\tau_z)$。

Γ_0^f——面心点阵， $a_1=(0,\tau_y,\tau_z)$， $a_2=(\tau_x,0,\tau_z)$，

$a_3=(\tau_x,\tau_y,0)$。

Γ_0^v——体心点阵， $a_1=(-\tau_x,\tau_y,\tau_z)$， $a_2=(\tau_x,-\tau_y,\tau_z)$，

$a_3=(\tau_x,\tau_y,-\tau_z)$。

四方晶系$(\tau_x=\tau_y=\tau)$

Γ_q——简单点阵， $a_1=(2\tau,0,0)$， $a_2=(0,2\tau,0)$，

$a_3=(0,0,2\tau_z)$。

$\Gamma_q^v(a)$——体心点阵 $a_1=(-\tau,\tau,\tau_z)$， $a_2=(\tau,-\tau,\tau_z)$，

$a_3=(\tau,\tau,-\tau_z)$。

$\Gamma_q^v(b)$——也是体心点阵，但所选的基本周期不同：

$a_1=(0,\tau,\tau_z)$， $a_2=(\tau,0,\tau_z)$， $a_3=(\tau,\tau,0)$。

立方晶系$(\tau_x=\tau_y=\tau_z=\tau)$

Γ_c——简单点阵， $a_1=(2\tau,0,0)$， $a_2=(0,2\tau,0)$，

$a_3=(0,0,2\tau)$。

Γ_c^v——体心点阵， $a_1=(-\tau,\tau,\tau)$ $a_2=(\tau,-\tau,\tau)$，

$a_3=(\tau,\tau,-\tau)$。

Γ_c^f——面心点阵， $a_1=(0,\tau,\tau)$， $a_2=(\tau,0,\tau)$，

$a_3=(\tau,\tau,0)$。

菱 形 晶 系

Γ_{rh}——三个矢量a_1、a_2、a_3有相等长度但不在同一平面内，

我们规定$a_1+a_2+a_3=(0,0,2\tau_z)$。

六方晶系

Γ_h——矢量$\mathbf{a}_3$垂直于$\mathbf{a}_1$和$\mathbf{a}_2$，$\mathbf{a}_1$和$\mathbf{a}_2$之间夹角是120°，$\mathbf{a}_1=\mathbf{a}_2\neq\mathbf{a}_3$，矢量$\mathbf{a}_1$在$\mathbf{e}_x$方向，矢量$\mathbf{a}_2$在$\mathbf{e}_y$方向。

3. 空 间 群

两个空间群元素$g=t_{\alpha'}\cdot h_j$和$g'=t_{\alpha'}\cdot h_j$具有相同的旋转h_j，其间只是相差一个整数周期平移$\alpha'-\alpha=n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3$。因此，为了描述空间群，只要列出那样一些对称元素$g$，其中各含有不同的旋转或镜面旋转$h_j$，这对我们来说就足够了。下面给出的是230种空间群表，其中，最上一行列出了旋转或镜面旋转的符号。在开始一栏标有空间群符号的各行中，在元素h_j之下，给出的是在作了相应的旋转或镜象旋转h_j之后还要沿矢量α方向所作的平移。在单斜晶系中，我们将矢量α写成点阵基本周期矢量$\mathbf{a}_1$、$\mathbf{a}_2$、$\mathbf{a}_3$的线性组合形式。对其它情况，我们将矢量α表示为直角坐标系各个轴的分量τ_x、τ_y、τ_z。空间群表的第二栏表示的是布拉菲点阵类型。在所有的表中，我们都略去了与恒等变换h_1对应的一栏。

这些空间群表都选自文献[10]，但作了一点小小的改动。这些改动是由于在基本晶体点阵内所选取的原点位置不同所致，所涉及的有D_{4h}类的群以及D_3^4、D_3^6、D_{3d}^2、D_{3d}^6、D_{3h}^2、D_{3h}^4、D_{6h}^2、D_{6h}^3等。*

三斜晶系。Γ_{tr}类型点阵

C_0类。这个类有一个群C_0^1，它只有平移。

$C_i=S_2$类。属于这个类的只有一个群C_i^1，它是平移子群和反演的直接乘积。

* 在文献[10]中关于O^8和$O^{10}{}_h$群的叙述有错误。——原注

单 斜 晶 系

C_s类

群	点阵类型	h_{28}
C_s^1	Γ_m	
C_s^2	Γ_m	$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$
C_s^3	Γ_m^b	
C_s^4	Γ_m^b	$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$

C_2类

群	点阵类型	h_4
C_2^1	Γ_m	
C_2^2	Γ_m	$\frac{\mathbf{a}_3}{2}$
C_2^3	Γ_m^b	

C_{2h}

群	点阵类型	h_4	h_{25}	h_{28}
C_{2h}^1	Γ_m			
C_{2h}^2	Γ_m	$\frac{\mathbf{a}_3}{2}$	$\frac{\mathbf{a}_3}{2}$	
C_{2h}^3	Γ_m^b			
C_{2h}^4	Γ_m		$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$	$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$
C_{2h}^5	Γ_m	$\frac{\mathbf{a}_3}{2}$	$\frac{\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3}{2}$	$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$
C_{2h}^6	Γ_m^b		$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$	$\frac{\mathbf{a}_1}{2}$

正 交 晶 系 D_{2h}

C_{2v}类

群	点阵类型	h_4	h_{26}	h_{27}
C_{2v}^1	Γ_0			
C_{2v}^2	Γ_0	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	
C_{2v}^3	Γ_0		$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{2v}^4	Γ_0	$\tau_x, 0, 0$		$\tau_x, 0, 0$
C_{2v}^5	Γ_0	$\tau_x, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$\tau_x, 0, 0$

续表

群	点阵类型	h_4	h_{26}	h_{27}
C_{2v}^6	Γ_o	$\tau_x,\ 0,\ 0$	$0,\ 0,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^7	Γ_o	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$		$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^8	Γ_o	$\tau_x,\ \tau_y, 0$	$0,\ \tau_y,\ 0$	$\tau_x,\ 0,\ 0$
C_{2v}^9	Γ_o	$\tau_x,\ \tau_y,\ \tau_z$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ 0$
C_{2v}^{10}	Γ_o	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{11}	Γ_o^b			
C_{2v}^{12}	Γ_o^b	$0,\ 0,\ \tau_z$		$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{13}	Γ_o^b		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{18}	Γ_o^f			
C_{2v}^{19}	Γ_o^f	$\frac{\tau_x}{2},\ \frac{\tau_y}{2},\ 0$	$0,\ \frac{\tau_y}{2},\ \frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2},\ 0,\ \frac{\tau_z}{2}$
C_{2v}^{20}	Γ_o^v			
C_{2v}^{21}	Γ_o^v	$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$	
C_{2v}^{22}	Γ_o^v		$\tau_x,\ 0,\ 0$	$\tau_x,\ 0,\ 0$

C_{2v}类

群	点阵类型	h_2	h_{27}	h_{28}
C_{2v}^{14}	Γ_o^b			
C_{2v}^{15}	Γ_o^b		$0,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ 0$
C_{2v}^{16}	Γ_o^b		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
C_{2v}^{17}	Γ_o^b		$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$

$D_2=V$类

群	点阵类型	h_2	h_3	h_4
D_2^1	Γ_o			
D_2^2	Γ_o		$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \tau_z$
D_2^3	Γ_o	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	

续表

群	点阵类型	h_2	h_3	h_4
D_2^4	Γ_0	$\tau_x,\ \tau_y,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ \tau_z$
D_2^5	Γ_0^b	$0,\ 0,\ \tau_z$		$0,\ 0,\ \tau_z$
D_2^6	Γ_0^b			
D_2^7	Γ_0^f			
D_2^8	Γ_0^v			
D_2^9	Γ_0^v	$0,\ 0,\ \tau_z$	$\tau_x,\ 0,\ 0$	$0,\ \tau_y,\ 0$

D_{2h}类

群	点阵类型	h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}
D_{2h}^1	Γ_0							
D_{2h}^2	Γ_0				τ_x,τ_y,τ_z	τ_x,τ_y,τ_z	τ_x,τ_y,τ_z	τ_x,τ_y,τ_z
D_{2h}^3	Γ_0				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
D_{2h}^4	Γ_0				$\tau_x,\tau_z,0$	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$
D_{2h}^5	Γ_0		$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$			$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
D_{2h}^6	Γ_0		$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$	τ_x,τ_y,τ_z	τ_x,τ_y,τ_z
D_{2h}^7	Γ_0		$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$\tau_x,0,0$	$\tau_x,0,0$	$\tau_x,0,\tau_z$	$\tau_x,0,\tau_z$
D_{2h}^8	Γ_0		$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$
D_{2h}^9	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$			$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$	
D_{2h}^{10}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$		τ_x,τ_y,τ_z	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	τ_x,τ_y,τ_z
D_{2h}^{11}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$		$0,\tau_y,0$	$\tau_x,0,0$	$\tau_x,0,0$	$0,\tau_y,0$
D_{2h}^{12}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$		$0,0,\tau_z$	τ_x,τ_y,τ_z	τ_x,τ_y,τ_z	$0,0,\tau_z$
D_{2h}^{13}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$		$\tau_x,\tau_y,0$			$\tau_x,\tau_y,0$
D_{2h}^{14}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$\tau_x,\tau_y,0$		$\tau_x,0,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$	$\tau_x,0,\tau_z$
D_{2h}^{15}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$0,\tau_y,\tau_z$	$\tau_x,0,\tau_z$		$\tau_x,\tau_y,0$	$0,\tau_y,\tau_z$	$\tau_x,0,\tau_z$
D_{2h}^{16}	Γ_0	$\tau_x,\tau_y,0$	$0,\tau_y,\tau_z$	$\tau_x,0,\tau_z$	$\tau_x,\tau_y,0$		$\tau_x,0,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$

续表

群	点阵类型	h_2	h_3	h_4	h_{25}	h_{26}	h_{27}	h_{28}
D_{2h}^{17}	Γ_o^b	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$
D_{2h}^{18}	Γ_o^b	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$	$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,\tau_z$	$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,\tau_z$
D_{2h}^{19}	Γ_o^b							
D_{2h}^{20}	Γ_o^b				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
D_{2h}^{21}	Γ_o^b				$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,0$	$0,\tau_y,0$
D_{2h}^{22}	Γ_o^b				$0,\tau_y,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$
D_{2h}^{23}	Γ_o^f							
D_{2h}^{24}	$\Gamma_o^{f\bullet}$				$\frac{\tau_x}{2},\frac{\tau_y}{2},\frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2},\frac{\tau_y}{2},\frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2},\frac{\tau_y}{2},\frac{\tau_z}{2}$	$\frac{\tau_x}{2},\frac{\tau_y}{2},\frac{\tau_z}{2}$
D_{2h}^{25}	Γ_o^v							
D_{2h}^{26}	Γ_o^v				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
D_{2h}^{27}	Γ_o^v	$0,0,\tau_z$	$\tau_x,0,0$	$0,\tau_y,0$		$0,0,\tau_z$	$\tau_x,0,0$	$0,\tau_y,0$
D_{2h}^{28}	Γ_o^v	$0,0,\tau_z$	$\tau_x,0,0$	$0,\tau_y,0$	$0,0,\tau_z$		$\tau_x,0,\tau_z$	$0,\tau_y,\tau_z$

四 方 晶 系 D_{4h}

C_4类

群	点阵类型	h_{14}	h_4	h_{15}
C_4^1	Γ_q			
C_4^2	Γ_q	$0,\ 0,\ \frac{\tau_z}{2}$	$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \frac{3\tau_z}{2}$
C_4^3	Γ_q	$0,\ 0,\ \tau_z$		$0,\ 0,\ \tau_z$
C_4^4	Γ_q	$0,\ 0,\ \frac{3\tau_z}{2}$	$0,\ 0,\ \tau_z$	$0,\ 0,\ \frac{\tau_z}{2}$
C_4^5	$\Gamma_q^v(a)$			
C_4^6	$\Gamma_q^v(a)$	$0,\ \tau,\ \frac{\tau_z}{2}$		$0,\ \tau,\ \frac{\tau_2}{2}$

S_4类

群	点阵类型	h_{39}	h_4	h_{38}
S_4	Γ_q			
S_4^2	$\Gamma_q^v\ (a)$			

C_{4v}类

群	点阵类型	h_{14}	h_4	h_{15}	h_{37}	h_{27}	h_{40}	h_{28}
C_{4v}^1	Γ_q							
C_{4v}^3	Γ_q	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$
C_{4v}^5	Γ_q				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
C_{4v}^7	Γ_q	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$	
C_{4v}^2	Γ_q				$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$
C_{4v}^4	Γ_q	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$	$\tau,\tau,0$	τ,τ,τ_z	$\tau,\tau,0$	τ,τ,τ_z
C_{4v}^6	Γ_q				τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z
C_{4v}^8	Γ_q	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$	τ,τ,τ_z	$\tau,\tau,0$	τ,τ,τ_z	$\tau,\tau,0$
C_{4v}^9	$\Gamma_q^v(a)$							
C_{4v}^{10}	$\Gamma_q^v(a)$				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
C_{4v}^{11}	$\Gamma_q^v(a)$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$		$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$		$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	
C_{4v}^{12}	$\Gamma_q^v(a)$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$		$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	$\tau,0,\frac{\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$\tau,0,\frac{\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$

C_{4h}类

群	点阵类型	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{28}	h_{15}	h_{25}	h_{14}
C_{4h}^1	Γ_q							
C_{4h}^2	Γ_q				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
C_{4h}^3	Γ_q				$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$
C_{4h}^4	Γ_q				τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z
C_{4h}^5	$\Gamma_q^v(a)$							
C_{4h}^6	$\Gamma_q^v(a)$				$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$

D_{2d}类

群	点阵类型	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{37}	h_3	h_{40}	h_2
D_{2d}^1	Γ_q							
D_{2d}^2	Γ_q				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$

续表

群	点阵类型	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{37}	h_3	h_{40}	h_2
D_{2d}^3	Γ_q				$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$
D_{2d}^4	Γ_q				τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z
D_{2d}^9	$\Gamma_q^v(b)$							
D_{2d}^{10}	$\Gamma_q^v(b)$				τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z
D_{2d}^{11}	$\Gamma_q^v(a)$							
D_{2d}^{12}	$\Gamma_q^v(a)$				$\tau,0,\frac{\tau_z}{2}$	$\tau,0,\frac{\tau_z}{2}$	$\tau,0,\frac{\tau_z}{2}$	$\tau,0,\frac{\tau_z}{2}$

D_{2d}类

群	点阵类型	h_{38}	h_4	h_{39}	h_{27}	h_{16}	h_{26}	h_{13}
D_{2d}^5	Γ_q							
D_{2d}^6	Γ_q				$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$
D_{2d}^7	Γ_q				$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$
D_{2d}^8	Γ_q				τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z

D_4类

群	点阵类型	h_{14}	h_4	h_{15}	h_2	h_{13}	h_8	h_{16}
D_4^1	Γ_q							
D_4^2	Γ_q				$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,0$
D_4^3	Γ_q	$0,0,\frac{\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\frac{3\tau_z}{2}$		$0,0,\frac{3\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\frac{\tau_z}{2}$
D_4^4	Γ_q	$0,0,\frac{\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\frac{3\tau_z}{2}$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,\frac{3\tau_z}{2}$	τ,τ,τ_z	$\tau,\tau,\frac{\tau_z}{2}$
D_4^5	Γ_q	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$
D_4^6	Γ_q	$0,0,\tau_z$		$0,0,\tau_z$	$\tau,\tau,0$	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z	τ,τ,τ_z
D_4^7	Γ_q	$0,0,\frac{3\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\frac{\tau_z}{2}$		$0,0,\frac{\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\frac{3\tau_z}{2}$

续表

群	点阵类型	h_{14}	h_4	h_{15}	h_2	h_{13}	h_3	h_{16}
D_4^8	Γ_q	$0,0,\frac{3\tau_z}{2}$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\frac{\tau_z}{2}$	$\tau,\tau,0$	$\tau,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	τ,τ,τ_z	$\tau,\tau,\frac{3\tau_z}{2}$
D_4^9	$\Gamma_q^v(a)$							
D_4^{10}	$\Gamma_q^v(a)$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$		$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$		$0,\tau,\frac{\tau_z}{2}$	

$D_{4h}\cdot h_{25}$（＝反演）类.群：

$D_{4h}^1 = D_4^1 + D_4^1 \times h_{25}$,

$D_{4h}^2 = D_4^1 + D_4^1 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^3 = D_4^1 + D_4^1 \times t_{(\tau,\tau,0)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^4 = D_4^1 + D_4^1 \times t_{(\tau,\tau,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^5 = D_4^2 + D_4^2 \times h_{25}$,

$D_{4h}^6 = D_4^2 + D_4^2 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^7 = D_4^2 + D_4^2 \times t_{(\tau,\tau,0)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^8 = D_4^2 + D_4^2 \times t_{(\tau,\tau,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^9 = D_4^5 + D_4^5 \times h_{25}$,

$D_{4h}^{10} = D_4^5 + D_4^5 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{11} = D_4^5 + D_4^5 \times t_{(\tau,\tau,0)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{12} = D_4^5 + D_4^5 \times t_{(\tau,\tau,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{13} = D_4^6 + D_4^6 \times h_{25}$,

$D_{4h}^{14} = D_4^6 + D_4^6 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{15} = D_4^6 + D_4^6 \times t_{(\tau,\tau,0)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{16} = D_4^6 + D_4^6 \times t_{(\tau,\tau,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{17} = D_4^9 + D_4^9 \times h_{25}$,

$D_{4h}^{18} = D_4^9 + D_4^9 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{19} = D_4^{10} + D_4^{10} \times t_{(0,\tau,\frac{\tau_z}{2})}\cdot h_{25}$,

$D_{4h}^{20} = D_4^{10} + D_4^{10} \times t_{(0,\tau,\frac{3\tau_z}{2})}\cdot h_{25}$

立 方 晶 系 O_h

T类

群	点阵类型	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6	h_7	h_8	h_9	h_{10}	h_{11}	h_{12}
T^1	Γ_c											
T^4	Γ_c	$\tau,\tau,0$	$0,\tau,\tau$	$\tau,0,\tau$		$\tau,\tau,0$	$0,\tau,\tau$	$\tau,0,\tau$		$\tau,\tau,0$	$0,\tau,\tau$	$\tau,0,\tau$
T^2	Γ_c^f											
T^3	Γ_c^v											
T^5	Γ_c^v	$0,0,\tau$	$\tau,0,0$	$0,\tau,0$		$0,0,\tau$	$\tau,0,0$	$0,\tau,0$		$0,0,\tau$	$\tau,0,0$	$0,\tau,0$

$O\cdot h_{13}$(=绕(1，$\bar{1}$，0)180°旋转)类·属于这类的群有：

$O^1=T^0+T^1\times h_{13}$,

$O^2=T^1+T^1\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{13}$,

$O^6=T^4+T^4\times t_{(\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2})}\cdot h_{13}$,

$O^7=T^4+T^4\times t_{(\frac{3\tau}{2},\frac{3\tau}{2},\frac{3\tau}{2})}\cdot h_{13}$,

$O^3=T^2+T^2\times h_{13}$,

$O^4=T^2+T^2\times t_{(\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2})}\cdot h_{13}$,

$O^5=T^3+T^3\times h_{13}$,

$O^8=T^5+T^5\times t_{(\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2})}\cdot h_{13}$

$T_h\cdot h_{25}$(=反演)类.属于这类的群有：

$T_h^1=T^1+T^1\times h_{25}$,

$T_h^2=T^1+T^1\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{25}$,

$T_h^6=T^4+T^4\times h_{25}$,

$T_h^3=T^2+T^2\times h_{25}$,

$T_h^4=T^2+T^2\times t_{(\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2})}\cdot h_{25}$,

$T_h^5=T^3+T^3\times h_{25}$,

$T_h^7=T^5+T^5\times h_{25}$,

Td$\cdot h_{37}$(=对($\bar{1}$，1，0)面的反映)类．属于这一类的群有：

$T_d^1=T^1+T^1\times h_{37}$,

$T_d^4=T^1+T^1\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{37}$,

$T_d^2=T^2+T^2\times h_{37}$,

$T_d^5=T^2+T^2\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{37}$,

$T_d^3=T^3+T^3\times h_{37}$,

$T_d^6=T^5+T^5\times t_{(\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2})}\cdot h_{37}$

$O_h\cdot h_{25}$(=反演)类．属于这一类的群有：

$O_h^1=O^1+O^1\times h_{25}$

$O_h^2=O^1+O^1\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{25}$,

$O_h^3=O^2+O^2\times h_{25}$,

$O_h^4=O^2+O^2\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{25}$,

$O_h^5=O^3+O^3\times h_{25}$,

$O_h^6=O^3+O^3\times t_{(\tau,\tau,\tau)}\cdot h_{25}$,

$O_h^7=O^4+O^4\times t_{(\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2},\frac{\tau}{2})}\cdot h_{25}$,

$O_h^8=O^4+O^4\times t_{(\frac{3\tau}{2},\frac{3\tau}{2},\frac{3\tau}{2})}\cdot h_{25}$,

$O_h^9=O^5+O^5\times h_{25}$,

$O_h^{10}=O^8+O^8\times h_{25}$,

菱形和六方晶系

C_3类

群	点阵类型	h_3	h_5
C_3^1	Γ_h		
C_3^2	Γ_h	$\frac{4\tau_z}{3}$	$\frac{2\tau_z}{3}$
C_3^3	Γ_h	$\frac{2\tau_z}{3}$	$\frac{4\tau_z}{3}$
C_3^4	Γ_{rh}		

S_6类

群	点阵类型	h_3	h_5	h_{13}	h_{15}	h_{17}
S_6^1	Γ_h					
S_6^2	Γ_{rh}					

C_{3h}类

群	点阵类型	h_3	h_5	h_{14}	h_{16}	h_{18}
C_{3h}^1	Γ_h					

D_3类

群	点阵类型	h_3	h_5	h_7	h_9	h_{11}
D_3^2	Γ_h					
D_3^4	Γ_h	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$		$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$
D_3^6	Γ_h	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$		$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$
群	点阵类型	h_3	h_5	h_8	h_{10}	h_{12}
D_3^1	Γ_h					
D_3^3	Γ_h	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$		$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$
D_3^5	Γ_h	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$		$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$
D_3^7	Γ_{rh}					

C_{3v}类

群	点阵类型	h_3	h_5	h_{19}	h_{21}	h_{23}
C_{3v}^1	Γ_h					
C_{3v}^3	Γ_h			$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$	$0,0,\tau_z$

C_{3v}类

群	点阵类型	h_3	h_5	h_{20}	h_{22}	h_{24}
C_{3v}^2	Γ_h					
C_{3v}^4	Γ_h			$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$
C_{3v}^5	Γ_{rh}					
C_{3v}^6	Γ_{rh}			$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$	$0, 0, \tau_z$

$D_{3d}\cdot h_{13}$(＝反演)类．属于这一类的空间群有：

$D_{3d}^1 = D_3^1 + D_3^1 \times h_{13}$，　　$D_{3d}^4 = D_3^2 + D_3^2 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{13}$，

$D_{3d}^2 = D_3^1 + D_3^1 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{13}$，　　$D_{3d}^5 = D_3^7 + D_3^7 \times h_{13}$，

$D_{3d}^3 = D_3^2 + D_3^2 \times h_{13}$，　　$D_{3d}^6 = D_3^7 + D_3^7 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{13}$，

$D_{3h}\cdot h_{16}$(＝对(0，0，1)面的反映)类·属于这一类的群有：

$D_{3h}^1 = D_3^1 + D_3^1 \times h_{16}$　　$D_{3h}^3 = D_3^2 + D_3^2 \times h_{16}$，

$D_{3h}^2 = D_3^1 + D_3^1 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{16}$，　　$D_{3h}^4 = D_3^2 + D_3^2 \times t_{(0,0,\tau_z)}\cdot h_{16}$

C_6类．点阵类型Γ_h

群	h_2	h_3	h_4	h_5	h_6
C_6^1					
C_6^2	$0,0,\frac{5\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0, 0, \tau_z$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{\tau_z}{3}$
C_6^3	$0,0,\frac{\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0, 0, \tau_z$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{5\tau_z}{3}$
C_6^4	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$		$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$
C_6^5	$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$		$0,0,\frac{2\tau_z}{3}$	$0,0,\frac{4\tau_z}{3}$
C_6^6	$0,0,\tau_z$		$0, 0, \tau_z$		$0,0,\tau_z$

$C_{6h}\cdot h_{13}$(＝反演)类．属于这一类的群有：

$C_{6h}^1 = C_6^1 + C_6^1 \times h_{13}$，　　$C_{6h}^2 = C_6^6 + C_6^6 \times h_{13}$

$C_{6v}\cdot h_{19}$（＝对（0，1，0）面的反映）类．属于这一类的群有：

$C_{6v}^1 = C_6^1 + C_6^1 \times h_{19}$，　　$C_{6v}^4 = C_6^6 + C_6^6 \times h_{19}$，

$C_{6v}^2 = C_6^1 + C_6^1 \times t_{(0,0,\tau_z)} \cdot h_{19}$，　　$C_{6v}^3 = C_6^6 + C_6^6 \times t_{(0,0,\tau_z)} \cdot h_{19}$

$D_6\cdot h_7$（＝绕（0，1，0）方向的180°旋转）类，属于这一类的群有：

$D_6^1 = C_6^1 + C_6^1 \times h_7$，　　$D_6^1 = C_6^4 + C_6^4 \times h_7$，

$D_6^2 = C_6^2 + C_6^2 \times h_7$，　　$D_6^5 = C_6^5 + C_6^5 \times h_7$，

$D_6^3 = C_6^3 + C_6^3 \times h_7$，　　$D_6^6 = C_6^6 + C_6^6 \times h_7$

$D_{6h}\cdot h_{13}$（＝反演）类．属于这一类的群有：

$D_{6h}^1 = D_6^1 + D_6^1 \times h_{13}$，　　$D_{6h}^3 = D_6^6 + D_6^6 \times t_{(0,0,\tau z)} \cdot h_{13}$，

$D_{6h}^2 = D_6^1 + D_6^1 \times t_{(0,0,\tau z)} \cdot h_{13}$，　　$D_{6h}^4 = D_6^6 + D_6^6 \times h_{13}$

参考书目

表

N. F. M. Henry and K. Lonsdale (1952, 1965, 1969). "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. I. Kynoch, Birmingham. This is the book on Space groups, and for brevity we usually refer to it as the International tables.

S. L. Altmann(1977). "Induced Representations in Crystals and Molecules". Academic Press, New York.

C. J. Bradley and A. P. Cracknell(1972). "The Mathematical Theory of Symmetry in Solids". Clarendon, Oxford. Full grouptheoretical treatment of space groups and a very extensive bibliography.

D. K. Faddeyev(1964). "Tables of the Principal Unitary Representations of Fedorov Groups". Pergamon, Oxford.

V. A. Koptsik (1966). "Shubnikov Groups. Handbook on the Symmetry and Physical Properties of Crystal Structures". University Press, Moscow(in Russian).

O. V. Kovalev(1965). "Irreducible Representations of the Space Groups". Gordon and Breach, New York.

S. C. Miller and W. F. Love(1967). "Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Co-representations of Magnetic Space Groups". Pruett, Colorado.

J. Zak, A. Casher, M. Glück, and Y. Gur(1969). "The Irreducible Representations of Space Groups". Benjamin, New York.

空间群的阐述

W. Barlow(1894). On the geometric properties of homogeneous rigid structures and their application to crystals. Z. Krist.

23, 1(in German).
M. J. Buerger(1956, 1963). "Elementary Crystallography, an Introduction to the Fundamental Geometrical Features of Crystals". Wiley, New York.
M. J. Buerger(1971). "Introduction to Crystal Geometry". Mc-Graw-Hill. New York.
J. J.Burckhardt(1966)."The Motion Groups of Crystallography". Birkhauser, Basel(in German).
I. J. Burckhardt(1967). The history of the discovery of the 230 space groups. Archs. Hist. Exact Sci. 4, 235(in German).
E. S. Fedorov (1891). Symmetry of regular systems of figures. Vseross. min Obshch., Zap. (I)28, 1(in Russian). A full translation, by D. and K. Harker, is given in the American Crystallographic Association Monograph No. 7.
H. Hilton(1903). "Mathematical Crystallography and the Theory of Groups of Movements. Clarendon, Oxford; reprinted by Dover, New York, 1963.
H. D. Megaw(1973)."Crystal Structures: A Working Approach". Saunders, philadelphia.
A. Schoenflies(1891). "Theory of Crystal Structure". Teubner, Leipzig(in German).
L. Sohncke(1879). "Development of a Theory of Crystal Structure". Teubner, Leipzig(in German).
P. Terpstra(1955). "Introduction to the Space Groups". Walters, Groningen.
R. W. G. Wyckoff(1930). "The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups". Carnegie Inst., Washington.

一般结晶学

Acta Crystallographica(1948-). Munksgaard, Copenhagen.
S. Bhagavantum(1966). "Crystal Symmetry and Physical Proper-

ties". Academic Press, New York.

A. I. Kitaigorodskii(1955). "Organic Chemical Crystallography". U. S. S. R. Acad. Sci., Moscow(in Russian); translated by Consultants Bureau, New York 1961.

H. Lipsou and W. Cochran(1966). "The Determination of Crystal Structures". Bell, London.

D. McKie and C. McKie(1974). "Crystalline Solids". Nelson, London.

H. D. Megaw——已列入空间群的阐述条目.

J. F. Nye(1957). "Physical Properties of Crystals". Clarendon, Oxford.

F. C. Phillips(1963). "An Introduction to Crystallography". Longmans, London.

V. C. Sinclair, J. M. Robertson, and A.McL. Mathieson(1950). The crystal and molecular structure of anthracene. Acta Cryst. 3, 234.

Structure Reports(1940—). Oosthoek, Utrecht.

W. A. Wooster(1938). "Crystal Physics". Cambridge University Press.

R. W. G. Wyckoff(1963—1966, 1968). "Crystal Structures", Vols. 1—5. Interscience, New York.

Zeitschrift für Kristallographie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt.

群论

L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. Wigner(1936). Theory of Brillouin zones and symmetry Properties of wave functions in crystals. Phys. Rev. 50, 58.

C. J. Bradley and A. P. Cracknell(1972). 已列入表条目.

G. Burns(1977). "Introduction to Group Theory with Applications". Academic Press, New York.

D. K. Faddeyev(1964). 已列入表条目.

P. J. Grout, J. W. Leech, and P. S. English (1975). The symmetry properties of the normal modes of vibration of crystalline carbon disulphide and chlorine. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 8, 1620.

M. Hamermesh(1962). "Group Theory and its Application to Physical Problems". Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.

H. Jones(1960). "The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals". North-Holland, Amsterdam.

R. S. Knox and A. Gold(1964). "Symmetry in the Solid State". Benjamin, New York.

G. F. Koster(1957). Space groups and their representations. Sol. Stat. Phys. 5, 173.

O. V. Kovalev(1965). 已列入表条目.

M. Lax(1974). "Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics. Wiley, New York.

G. Ya. Lyubarskii(1960). "The Application of Group Theory in Physics". Pergamon, Oxford.

A. A. Maradudin and S. H. Vosko(1968). Symmetry properties of the normal vibration of crystals. Rev. Mod. Phys. 40, 1.

S. C. Miller and W. F. Love(1967). 已列入表条目.

H. W. Streitwolf(1967). "Group Theory in Solid State Physics". Mac-Donald, London.

J. L. Warren(1968). Further consideration on the symmetry properties of the normal vibrations of a crystal. Rev. Mod. Phys. 40, 38.

G. Weinreich(1965). "Solids: Elementary Theory for Advanced Students". Wiley, New York.

E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross(1955). "Molecular Vibrations-The Theory of Infrared and Raman Spectra". McGraw-Hill, New York.

H. Wondratschek and J. Neubüser(1967). "Determination of the symmetry elements of a space group from the general posit-

ions listed in International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I. "Acta Cryst. 23, 349.
J. Zak, A. Casher, M. Glück, and Y. Gur (1969). 已列入表条目.

索　引

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

L

M

N

O

P

R

S

T

U

W

Z

[G e n e r a l   I n f o r m a t i o n]
书名= 固体科学中的空间群
作者= （美）G · 本斯 A · M · 格莱泽
页数= 3 0 0
S S 号= 1 0 0 7 4 5 2 8
出版日期= 1 9 8 1 年1 2 月第1 版